# Kapitel 1

# Einleitung

Wollte man die vorliegende Arbeit unter ein zusammenfassendes Schlagwort stellen, so müßte dieses sicherlich *Quasilinearität* lauten, denn sämtliche hier dargelegten Untersuchungen haben direkt oder indirekt etwas mit dem Phänomen Quasilinearität zu tun. So sind die Arbeiten an den Halogenfulminaten BrCNO und ClCNO sowie an dem Pseudohalogenfulminat NCCNO maßgeblich dadurch motiviert worden, zu einem tieferen Verständnis der Struktur und Dynamik kovalenter Fulminate zu gelangen, deren Stammolekül, die Knallsäure HCNO, neben dem Kohlenstoffsuboxid $OC_3O$ wohl das derzeit prominenteste Beispiel für ein quasilineares Molekül mit einer Knickschwingung großer Amplitude ist [1]. Und auch wenn für das Heterokumulen $OC_3S$, einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Dissertation, bereits mit der ersten spektroskopischen Untersuchung vor mehr als 20 Jahren eine regulär lineare Struktur etabliert werden konnte [2], so wurde doch die genannte Untersuchung ursprünglich in der Hoffnung durchgeführt, im $OC_3S$ ein polares Analogon des quasilinearen $OC_3O$ zu finden. Unter einem ähnlichen Vorzeichen stand schließlich auch der hier beschriebene Versuch zur rotationsspektroskopischen Charakterisierung des Heterokumulens $OC_5S$. Nicht unerwähnt bleiben soll an dieser Stelle ferner, daß nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zum gegenwärtigen Zeitpunkt auch für das vermeintlich regulär lineare $OC_3S$ erste Ansätze zu quasilinearem Verhalten nicht gänzlich ausgeschlossen werden können.

Was aber genau bedeutet nun eigentlich „Quasilinearität“? Jeder Chemiestudent in einem der unteren Semester wird in vollster Überzeugung äußern, daß ein dreiatomiges Molekül entweder gewinkelt sein kann, wie etwa das $H_2O$-Molekül, oder eben linear, wie beispielsweise das HCN-Molekül. Wo aber bleibt dann noch Raum für etwas auf den ersten Blick so kurios anmutendes wie „Quasilinearität“?

In den beiden nachfolgenden Abschnitten dieses Kapitels soll versucht werden, auf qualitativem Wege ein wenig Licht in diese Problematik zu bringen und damit auch die Motivation der vorliegenden Arbeit etwas zu verdeutlichen. In den beiden anschließenden Kapiteln soll jeweils auszugsweise die Theorie der chemischen Bindung und die Theorie der Molekülspektren behandelt werden. Nach der Beschreibung der verwendeten Spektrometer in den Kapiteln 4 und 5 folgen sechs Kapitel, in denen detailliert die durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen an den Molekülen BrCNO, ClCNO, NCCNO, $OC_3S$ und $OC_5S$ dargestellt werden. In Kapitel 12 werden schließlich einige theoretische Betrachtungen zu den Bindungsverhältnissen in quasilinearen Molekülen angestellt, wobei versucht werden soll, den chemischen Hintergrund der Quasilinearität etwas zu erhellen.

## 1.1 Qualitative Erläuterung der Quasilinearität

Die jedem Chemiker geläufige Einteilung von Kettenmolekülen in lineare Moleküle und gewinkelte Moleküle beruht letztlich auf der Vorstellung, daß jedes Molekül eine definierte, diskrete Geometrie hat. Dieses aus der makroskopischen Welt und damit aus der klassischen Physik entliehene Bild verliert jedoch in der mikroskopischen Welt der Atome und Moleküle seine Gültigkeit: Bedingt durch die HEISENBERGsche Unschärferelation lassen sich den einzelnen Atomkernen in einem Molekül keine definierten Abstände mehr zuweisen, vielmehr läßt sich nur noch über die Wahrscheinlichkeit aussagen, mit der ein Molekül in einer bestimmten Anordnung der Kerne angetroffen wird. Für einen gegebenen elektronischen Zustand läßt sich diese Wahrscheinlichkeit gemäß der BORNschen Interpretation unmittelbar auf die Rotations-Vibrations-Wellenfunktion des Moleküls in seinem jeweiligen Rotations-Vibrations-Quantenzustand zurückführen. Letztlich werden die erlaubten Quantenzustände und die zugehörigen Wellenfunktionen bestimmt von den Massen der Kerne und von der Energiehyperfläche des Moleküls, also von der potentiellen Energie als Funktion der Kernabstände.

Nach dem eben Gesagten wäre es auf den ersten Blick naheliegend, eine Klassifizierung von Kettenmolekülen im allgemeinen und von dreiatomigen Molekülen im besonderen anhand der Energiehyperfläche, anhand der Potentialfunktion der Knickschwingung vorzunehmen. Ein lineares Molekül wäre demnach ein Molekül mit einem Potentialminimum in der linearen Konformation, ein gewinkeltes Molekül ein Molekül mit einem Potentialminimum in einer gewinkelten Konformation. Da durch das globale Minimum auf der Energiehyperfläche die sogenannte Gleichgewichts- oder $r_e$-Struktur vorgegeben wird, kann man äquivalent formulieren, daß lineare Moleküle solche Moleküle mit einer linearen Gleichgewichtsstruktur und gewinkelte Moleküle solche mit einer gewinkelten Gleichgewichtsstruktur sind. Diese scharfe Trennung erweist sich jedoch bei näherem Hinsehen als wenig zweckmäßig: Sowohl in einem typischen „linearen“ Molekül mit einem harmonischen Potentialminimum in der linearen Konformation als auch in einem typischen „gewinkelten“ Molekül mit einem weitgehend harmonischen Potentialminimum in einer gewinkelten Konformation und einem ausgeprägten Potentialmaximum in der linearen Konformation formen die Energieniveaus der einzelnen Quantenzustände jeweils ganz charakteristische Muster, die sich für beide Fälle deutlich voneinander unterscheiden. Geht man nun etwa vom gewinkelten Grenzfall aus und erniedrigt sukzessive die Barriere zur Linearität bis zum linearen Grenzfall, so gehen die Energieniveaus eines gewinkelten Moleküls kontinuierlich in diejenigen eines linearen Moleküls über. Die explizite Korrelation der Energieniveaus kann Abbildung 1.1 entnommen werden. Die ersten quantitativen Untersuchungen zu dieser Problematik wurden 1960 von THORSON und NAKAGAWA angestellt, die den Terminus „quasilinear“ für dreiatomige Moleküle mit einer niedrigen Potentialbarriere zur Linearität einführten [3].

Die oben für dreiatomige Moleküle angestellten Betrachtungen lassen sich unmittelbar auch auf drei benachbarte Atome innerhalb ansonsten linearer mehratomiger Kettenmoleküle übertragen, wenn diesen drei Atomen eine hinreichend lokalisierte Knickschwingung zugeordnet werden kann[1]. Von daher wäre es strenggenommen exakter, von einem Molekül mit einer quasilinearen Knickschwingung als von einem quasilinearen Molekül zu sprechen. Anzumerken ist noch, daß quasilineare Knickschwingungen aufgrund des stark anharmonischen Potentialverlaufs ganz allgemein mit einer großen Amplitude erfolgen.

[1] Natürlich werden in der gewinkelten Gleichgewichtsstruktur auch die anderen Bindungswinkel etwas von 180° abweichen, wird die zweifache Entartung der anderen Knickschwingungen aufgehoben.

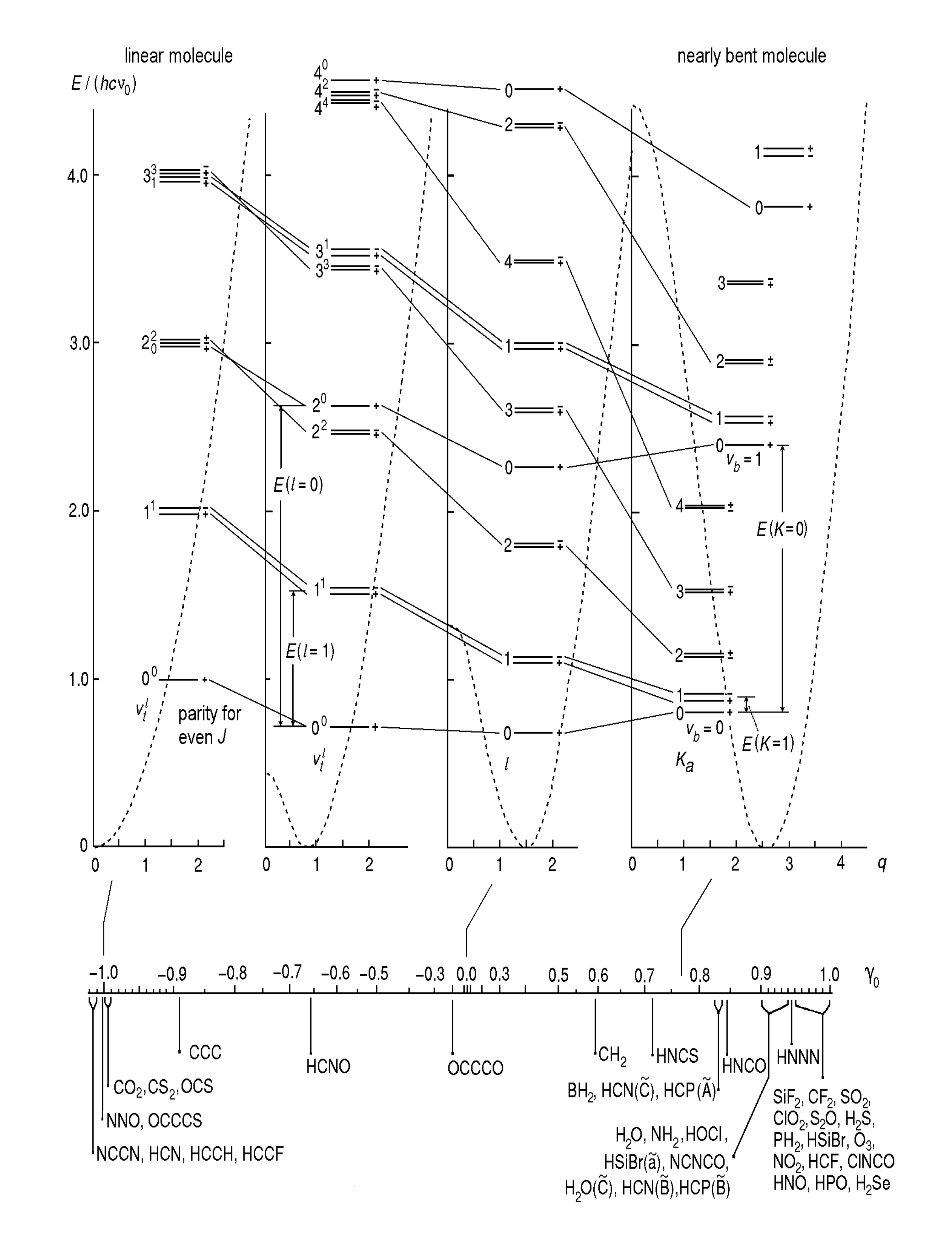



**Abbildung 1.1** Korrelation der Energieniveaus der Knickschwingungen eines linearen und eines gewinkelten dreiatomigen Moleküls. Wird die Potentialbarriere zur Linearität sukzessive erhöht, so gehen die Energieniveaus kontinuierlich ineinander über. Zeichnung nach [1].

Bevor in den drei nachfolgenden Abschnitten im Detail auf Energieniveaus und Spektren quasilinearer Moleküle eingegangen wird, erscheinen noch zwei weitere Anmerkungen angebracht.

Betrachtet man etwa ein Knickschwingungspotential, das zwar ein Minimum in der linearen Konformation aufweist, jedoch im Vergleich zu einem harmonischen Potential deutlich abgeflacht ist, so zeigt das Energieniveau-Muster ähnliche Anomalien wie für den Fall einer kleinen Barriere zur Linearität. Hier liegt also die auf den ersten Blick etwas seltsam anmutende Situation eines quasilinearen Moleküls mit einer linearen Gleichgewichtsstruktur vor. Auch ist es nicht ganz korrekt, etwas salopp von *dem* Knickschwingungspotential zu sprechen, da die jeweilige Potentialfunktion immer auch vom Vibrationszustand des Moleküls, genauer gesagt vom Quantenzustand der anderen Normalschwingungen abhängt.

### 1.1.1 Die Vibrationszustände eines quasilinearen Moleküls

Nach dem Satz von der Erhaltung der Freiheitsgrade der Energie hat jedes dreiatomige Molekül insgesamt $3 \cdot 3 = 9$ Freiheitsgrade. Zieht man die Translation in die drei Raumrichtungen ab, so verbleiben noch $9 - 3 = 6$ nichttranslatorische Freiheitsgrade. Für die nun folgenden Betrachtungen können außerdem die beiden Streck- oder Valenzschwingungen außer acht gelassen werden, womit sich das Problem auf die Knickschwingung und die Rotation reduziert. Von den zugehörigen $6 - 2 = 4$ Freiheitsgraden werden im Rahmen der BORN-OPPENHEIMER-Separation [4] für ein lineares Molekül zwei der zweifach entarteten Knickschwingung und zwei der Rotation zugeordnet, für ein gewinkeltes Molekül hingegen drei der Rotation und einer der Knickschwingung. Beim Übergang von einem linearen zu einem gewinkelten Molekül geht also ein vibratorischer Freiheitsgrad in einen rotatorischen über. Offenkundig verliert die BORN-OPPENHEIMER-Separation von Vibration und Rotation für quasilineare Moleküle ihre Gültigkeit: Ein quasilineares Molekül hat zwei rein rotatorische und einen rein vibratorischen Freiheitsgrad, der verbleibende Freiheitsgrad der Energie hat einen hybridartigen Charakter.

Die zwei rotatorischen Freiheitsgrade eines linearen Moleküls lassen sich der Rotation senkrecht zur Molekülachse, zur $z$-Achse zuordnen und korrespondieren damit den Drehimpuls-Komponenten $L_x$ und $L_y$. In einem gewinkelten Molekül sind die Verhältnisse grundsätzlich etwas komplizierter. Im Rahmen der Diskussion der Quasilinearität sind jedoch nur solche gewinkelte Moleküle relevant, die sich durch eine leichte Verschiebung der Atomkerne aus einer linearen Anordnung ableiten lassen. Damit läßt sich die Achse mit dem kleinsten Trägheitsmoment, die $a$-Achse, als eine Art pseudo-Molekülachse auffassen, und von den drei rotatorischen Freiheitsgraden lassen sich wieder zwei der Rotation senkrecht zur pseudo-Molekülachse zuordnen und einer der Rotation um die pseudo-Molekülachse. Mithin lassen sich auch die zwei rein rotatorischen Freiheitsgrade eines quasilinearen Moleküls von der weiteren Betrachtung abtrennen, und das Problem reduziert sich auf den Übergang der zweifach entarteten Knickschwingung eines linearen Moleküls in die Knickschwingung und die Rotation um die pseudo-Molekülachse eines gewinkelten Moleküls.

Für die weitere Diskussion ist nun wesentlich, daß auch in einem linearen Molekül ein Drehimpuls in der Molekülachse induziert werden kann. Klassisch kann man diesen Drehimpuls so deuten, daß die Überlagerung der beiden orthogonal zueinander erfolgenden Knickschwingungen im allgemeinen zu einer elliptischen Bewegung der Atomkerne um die Molekülachse führen wird. Bei einer Phasenverschiebung von $90^\circ$ oder $270^\circ$ resultiert eine kreisförmige Bewegung, wohingegen sich bei einer Phasenverschiebung von $0^\circ$ oder $180^\circ$ eine lineare Bewegung ergibt. Zur Verdeutlichung mag Abbildung 1.2 dienen.

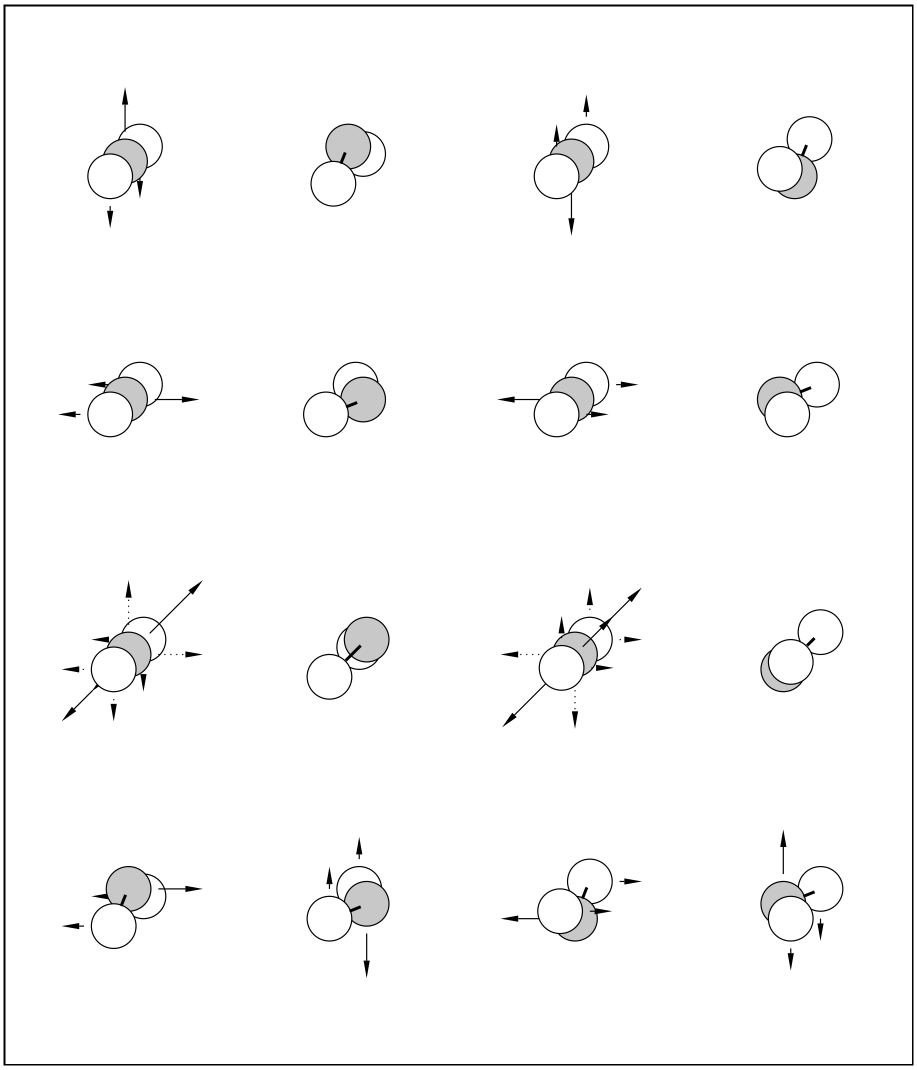


**Abbildung 1.2** Klassisches Bild des schwingungsinduzierten Drehimpulses. Je nach Phasenverschiebung der beiden oben gezeigten Knickschwingungen resultiert eine lineare bis kreisförmige Bewegung.

Die quantenmechanische Behandlung ergibt für den schwingungsinduzierten Drehimpuls $L_z$:

$$L_z = l\hbar \ , \tag{1.1}$$

wobei die erlaubten Werte der Quantenzahl $l$ durch die Vibrationsquantenzahl $v_2$ der Knickschwingung vorgegeben sind:

$$l \in \{v_2, v_2 - 2, \ldots, 1 \vee 0\} \ . \tag{1.2}$$

Der schwingungsinduzierte Drehimpuls hat einen kleinen Einfluß auf die Vibrationsenergie $E_{\text{vib}}$; im Rahmen einer Störungsrechnung zweiter Ordnung erhält man [5]:

$$E_{\text{vib}} = \sum_{s=1}^{3} \omega_s \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right) + \sum_{s=1}^{3} \sum_{s'=1}^{3} \chi_{ss'} \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right) \left(v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}\right) + \chi_l l^2 \ . \tag{1.3}$$

Für die Knickschwingung ist der Entartungsgrad $g_s$ gleich zwei, für die beiden Streckschwingungen gleich eins.

In einem leicht gewinkelten Molekül, das quantenmechanisch als fast-prolater Kreisel zu beschreiben ist, kann man vereinfachend für die Komponente $L_a$ des Drehimpulses in Richtung der $a$-Achse schreiben:

$$L_a \approx k_a \hbar \, , \tag{1.4}$$

wobei der Wert der Quantenzahl $k_a$ denjenigen der Rotationsquantenzahl $J$ nicht überschreiten kann. Unter Verwendung der Rotationskonstanten $A$ für die Rotation um die $a$-Achse, $B$ für die Rotation um die $b$-Achse und $C$ für die Rotation um die $c$-Achse, die Hauptträgheitsachsen des Moleküls, erhält man für den Beitrag $E_a$ dieses Drehimpulses zur Gesamtenergie näherungsweise:

$$E_a \approx h \left[ A - \tfrac{1}{2} (B + C) \right] k_a^2 \, , \tag{1.5}$$

und mit der Beziehung

$$A \gg B \approx C \tag{1.6}$$

vereinfacht sich diese Gleichung weiter zu:

$$E_a \approx hAk_a^2 \, . \tag{1.7}$$

Offenbar besteht eine sehr enge Beziehung zwischen der Quantenzahl $l$ eines linearen Moleküls und der Quantenzahl $k_a$ eines leicht gewinkelten Moleküls.

Eine quantitative Analyse der Korrelation zwischen den Energieniveaus eines linearen Moleküls und denjenigen eines gewinkelten Moleküls im Modell eines zweidimensionalen isotropen Oszillators führt zu dem in Abbildung 1.1 gezeigten Bild. Wie man leicht sieht, bleiben die Drehimpulsquantenzahlen $l$ bzw. $k_a$ beim Übergang zwischen einem linearen und einem leicht gewinkelten Molekül erhalten, wohingegen sich die Zuordnung der Niveaus zu den Vibrationsquantenzahlen $v_t$ eines linearen Moleküls und $v_b$ eines gewinkelten Moleküls deutlich unterscheidet. Als quantitative Beziehung zwischen beiden Nomenklaturen findet man:

$$\begin{aligned} k_a &= l \\ v_b &= \tfrac{v_t - l}{2} \\ v_t &= 2v_b + k_a \, . \end{aligned} \tag{1.8}$$

Derjenige Übergang, den man in der Sprache eines linearen Moleküls als Fundamentalübergang der Knickschwingung bezeichnen würde, wäre in der Sprache eines gewinkelten Moleküls als der erste $b$-Typ-Rotationsübergang im Schwingungsgrundzustand anzusprechen. Wie oben angedeutet, lassen sich diese Betrachtungen auch auf individuelle Knickschwingungen mehratomiger Moleküle übertragen.

Zur Quantifizierung von Quasilinearität wurde 1975 von YAMADA und M. WINNEWISSER der Parameter $\gamma$ eingeführt als Quotient aus der Energie $E_1$ des tiefsten Zustandes mit $k_a = 1$ bzw. $l = 1$ durch die Energie $E_0^*$ des tiefsten angeregten Zustandes mit $k_a = 0$ bzw. $l = 0$ [6]:

$$\gamma = \frac{E_1}{E_0^*} \, . \tag{1.9}$$

Für regulär lineare Moleküle erhält man $\gamma = \frac{1}{2}$, und für regulär gewinkelte Moleküle ergibt sich $\gamma \approx 0$. Auf dieser Basis definierten die Autoren einen Quasilinearitätsparameter $\gamma_0$ nach

$$\gamma_0 = 1 - 4\gamma = 1 - 4\frac{E_1}{E_0^*} \, , \tag{1.10}$$

der zwischen $-1$ für regulär lineare Moleküle und $+1$ für regulär gewinkelte Moleküle schwankt. Die Einordnung einiger Moleküle in diese Skala kann ebenfalls Abbildung 1.1 entnommen werden.

### 1.1.2 Die Rotationszustände eines quasilinearen Moleküls

An dieser Stelle erscheint es nun angebracht, etwas näher auf die beiden rein rotatorischen Freiheitsgrade eines quasilinearen Moleküls einzugehen. Wie oben dargelegt, lassen sich diese in einem linearen Molekül der Rotation senkrecht zur Molekülachse zuordnen, in einem leicht gewinkelten Molekül der Rotation senkrecht zur pseudo-Molekülachse, und in beiden Fällen können die Frequenzen $\nu$ der zugehörigen Rotationsübergänge als rasch konvergierende Potenzreihe der unteren Rotationsquantenzahl $J$ beschrieben werden:

$$\begin{aligned}\nu = & \left[B_{\mathrm{ps}}(J+1)(J+2) - D_{\mathrm{ps}}(J+1)^2(J+2)^2 + H_{\mathrm{ps}}(J+1)^3(J+2)^3 + \ldots\right] \\ & - \left[B_{\mathrm{ps}}J(J+1) - D_{\mathrm{ps}}J^2(J+1)^2 + H_{\mathrm{ps}}J^3(J+1)^3 + \ldots\right] \\ = & \; 2B_{\mathrm{ps}}(J+1) - 4D_{\mathrm{ps}}(J+1)^3 + 6H_{\mathrm{ps}}\left[(J+1)^5 + \tfrac{1}{3}(J+1)^3\right] + \cdots .\end{aligned} \tag{1.11}$$

Auf den ersten Blick wären somit keine prinzipiellen Unterschiede zwischen dem reinen Rotationsspektrum eines linearen Moleküls und dem $a$-Typ-Rotationsspektrum eines leicht gewinkelten Moleküls zu erwarten. Diese Annahme ist jedoch nur richtig für den Vergleich von Übergängen im $(v_t = 0, l = 0)$ -Subzustand mit Übergängen im $(v_b = 0, k_a = 0)$ -Subzustand. Bedingt durch die Abhängigkeit der Reihenentwicklungskonstanten von den Quantenzahlen $v_t$ und $l$ bzw. $v_b$ und $k_a$ zeigen sich sowohl im Spektrum eines linearen Moleküls als auch im Spektrum eines gewinkelten Moleküls charakteristische Satellitenstrukturen, die erheblich voneinander abweichen. Schematische Darstellungen der Satellitenstrukturen für den Übergang $J = 6 \leftarrow 5$ im „fast regulär“ linearen NCCNO-Molekül und im „fast regulär“ gewinkelten NCNCO-Molekül finden sich in Abbildung 1.3. Die Aufspaltung zwischen den Rotationsübergängen mit $l = 1$ bzw. $k_a = 1$ soll später in Kapitel 3 besprochen werden. Offensichtlich muß man aber für ein quasilineares Molekül eine Satellitenstruktur erwarten, die sich deutlich von den festgefügten Mustern der regulären Grenzfälle unterscheidet.

Anzumerken ist noch, daß Satellitenstrukturen in den folgenden Kapiteln zumeist in Form von FORTRAT-Diagrammen dargestellt werden. In diesen Diagrammen werden für jeden Rotationsübergang, für jede untere Rotationsquantenzahl $J$ nach

$$\nu_{\mathrm{red}} \equiv \frac{\nu}{2(J+1)} = B_{\mathrm{ps}} - 2D_{\mathrm{ps}}(J+1)^2 + 3H_{\mathrm{ps}}\left[(J+1)^4 + \tfrac{1}{3}(J+1)^2\right] + \ldots \tag{1.12}$$

definierte *reduzierte Übergangsfrequenzen* $\nu_{\mathrm{red}}$ eingetragen, die sich aus der spektroskopischen Rotationskonstante $B_{\mathrm{ps}}$ und einem Zentrifugalverzerrungsbeitrag zusammensetzen.

### 1.1.3 Disiloxan und Kohlenstoffsuboxid, zwei extrem quasilineare Moleküle

Als erstes Beispiel für ein quasilineares Molekül soll an dieser Stelle Disiloxan $H_3Si - O - SiH_3$ betrachtet werden, da der Begriff der Quasilinearität erstmals in Zusammenhang mit der Untersuchung dieses Moleküls geprägt worden ist [3]. Es mag auf den ersten Blick etwas verwunderlich erscheinen, Disiloxan als ein quasilineares Molekül zu bezeichnen, handelt es sich doch bei diesem

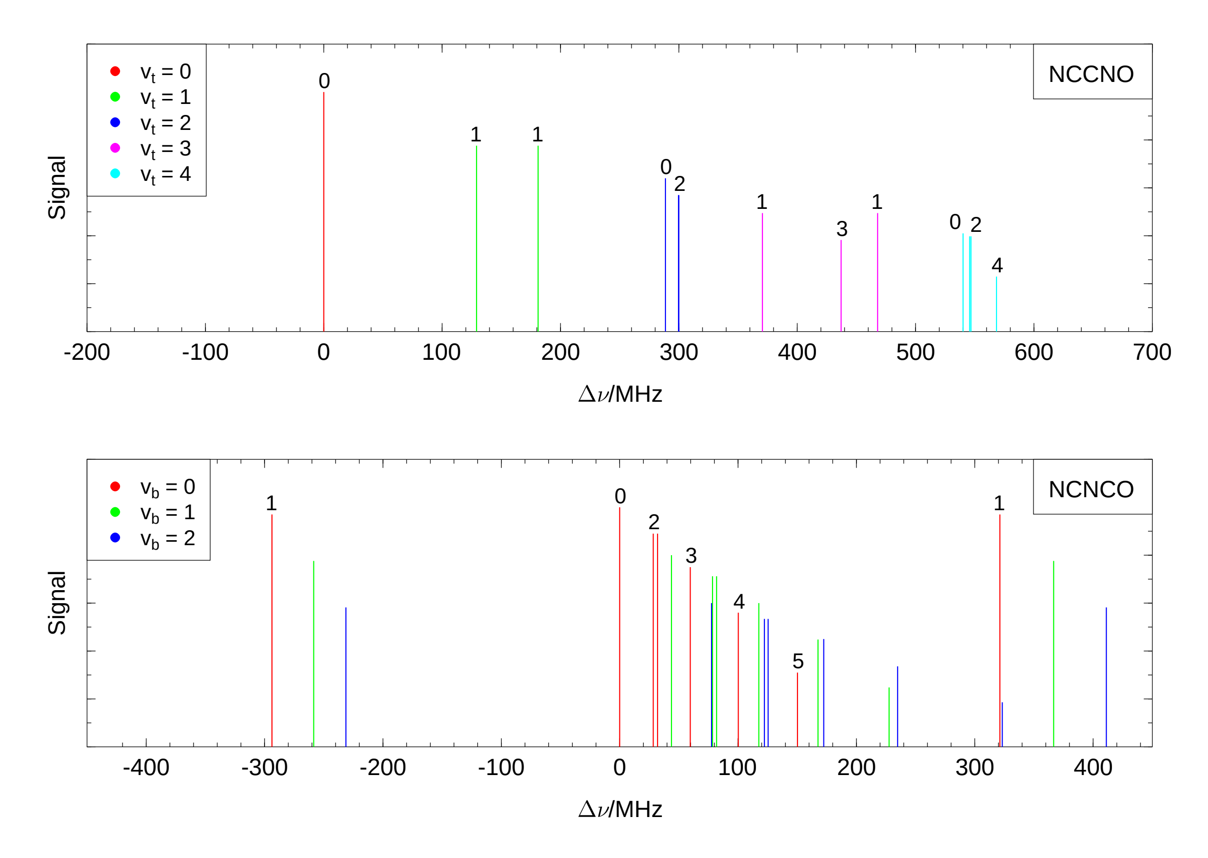



**Abbildung 1.3** Satellitenstrukturen von NCCNO und NCNCO für den Übergang $J = 6 \leftarrow 5$. Die Quantenzahlen $v_t$ bzw. $v_b$ der jeweils niedrigstliegenden Knickschwingung sind farblich gekennzeichnet, die Quantenzahlen $l$ bzw. $k_a$ durch die Ziffern oberhalb der Satelliten. Die Daten für NCNCO wurden entnommen aus [7], die Daten für NCCNO mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit berechnet.

Molekül ganz offensichtlich nicht um ein Kettenmolekül. Dessen ungeachtet verfügt Disiloxan jedoch über eine quasilineare SiOSi-Knickschwingung, die die Beschreibung als quasilineares Molekül *cum grano salis* als gerechtfertigt erscheinen läßt.

Erste spektroskopische Untersuchungen des Disiloxans wurden 1955/56 von EMELÉUS, MACDIARMID und MADDOCK sowie von LORD, ROBINSON und SCHUMB veröffentlicht [8,9]. Die von EMELÉUS *et al.* im Infrarot-Bereich gemessenen Banden ließen offenbar als Folge einer sehr hohen Liniendichte trotz entsprechender instrumenteller Auflösung keinerlei Strukturen erkennen, was von den Autoren als Indiz für eine gewinkelte SiOSi-Gruppe gewertet wurde. Demhingegen zeigte der Vergleich des Infrarot- und des Ramanspektrums durch LORD *et al.* das Vorhandensein eines Symmetriezentrums an, was zwingend eine lineare SiOSi-Gruppe voraussetzt. Diese offenbar widersprüchlichen Resultate stimulierten die bereits mehrfach angesprochene klassische Arbeit von THORSON und NAKAGAWA [3].

Parallel zu der genannten theoretischen Untersuchung nahmen ARONSON, LORD und ROBINSON ein niedrigaufgelöstes Spektrum von gasförmigem Disiloxan im fernen Infrarot auf, wobei sie einige stark absorbierende Banden unterhalb von 120 cm$^{-1}$ fanden, die einer quasilinearen SiOSi-Knickschwingung zugeordnet wurden [10]. Faßt man Disiloxan formal als fast-prolaten Kreisel auf, so läßt sich nach ARONSON *et al.* aus dem Abstand der Banden ein SiOSi-Winkel von 148° ableiten. In einer ergänzenden Arbeit vom darauffolgenden Jahr konnte allerdings nur

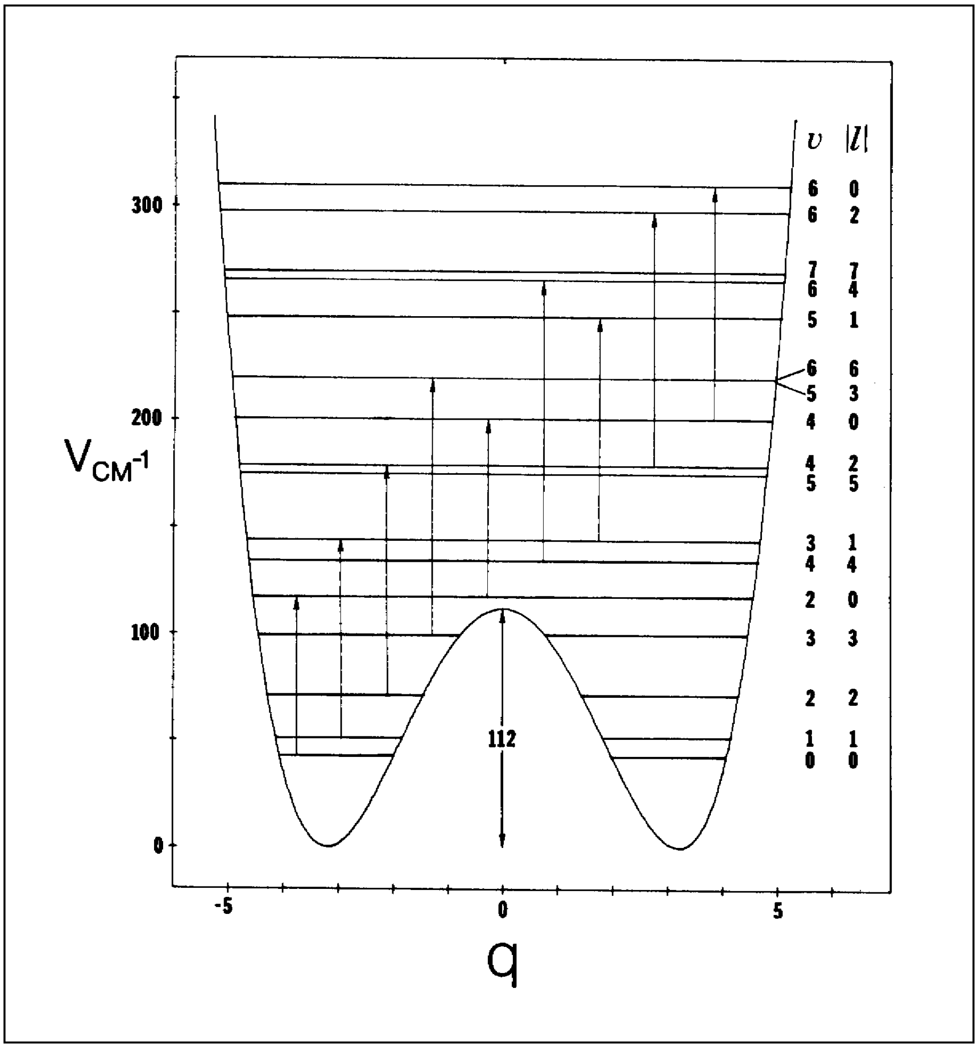
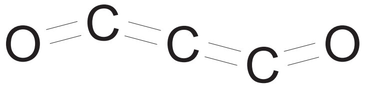



**Abbildung 1.4** Potentialfunktion der SiOSi-Knickschwingung von Disiloxan. Die eingezeichneten Energieniveaus sind in der Nomenklatur eines linearen Moleküls indiziert. Sowohl die Potentialfunktion als auch die Energieniveaus der SiOSi-Knickschwingung von Disiloxan-$d_6$ sind nahezu identisch und daher nicht separat abgebildet. Entnommen aus [12].

noch eine breite Absorption um $68\,\mathrm{cm}^{-1}$ ohne die zuvor beschriebenen diskreten Banden erhalten werden, womit die vermeintliche Bandenstruktur der Überlagerung verschiedener Artefakte zugeschrieben werden mußte [11].

Ein entscheidender Schritt vorwärts gelang erst 1976, als Durig, Flanagan und Kalasinsky im Ramanspektrum von Disiloxan und Disiloxan-$d_6$ eine Reihe von Vibrationsübergängen der quasilinearen SiOSi-Knickschwingung zwischen 70 und $140\,\mathrm{cm}^{-1}$ zuordnen konnten [12]. In der Nomenklatur eines linearen Moleküls handelte es sich bei diesen Übergängen um den ersten Oberton sowie eine Reihe heißer Obertöne einer zweifach entarteten Knickschwingung, in der Nomenklatur eines gewinkelten Moleküls um den Fundamentalübergang und die ersten beiden heißen Übergänge einer nicht entarteten Knickschwingung. Eine quantitative Analyse im einfachen Modell eines zweidimensionalen isotropen Oszillators erbrachte Barrieren zur Linearität von $112\,(4)\,\mathrm{cm}^{-1}$ für Disiloxan und von $95\,(4)\,\mathrm{cm}^{-1}$ für Disiloxan-$d_6$. Nähere Einzelheiten können Abbildung 1.4 entnommen werden. Eine aufwendigere Analyse der experimentellen Daten durch Koput und Wierzbicki resultierte in effektiven Barrieren zur Linearität von $103.9\,(2.6)\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $95.9\,(3.4)\,\mathrm{cm}^{-1}$ [13]. Die bisher beste *ab initio* -Berechnung, 1995 von Koput veröffentlicht, sagt auf CCSD(T)/cc-pV$\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{Q}}$Z -Niveau für den Gleichgewichtszustand eine Barriere zur Linearität von $133\,\mathrm{cm}^{-1}$ voraus [14].

Verglichen mit Disiloxan ist das Spektrum des Kohlenstoffsuboxids $OC_3O$ sehr viel ausführlicher untersucht und auch erheblich kontroverser diskutiert worden. Nachdem die ersten spektroskopischen Untersuchungen in den dreißiger Jahren übereinstimmend eine lineare Struktur zum Ergebnis hatten [15,16], tauchten zu Beginn der fünfziger Jahre erstmals Zweifel an dieser Auffassung auf. Nahezu gleichzeitig untersuchten Rix sowie Long, Murfin und Williams Infrarot- und Ramanspektrum von $OC_3O$, kamen jedoch zu unterschiedlichen Resultaten: Long *et al.* sahen in ihren Spektren eine Bestätigung der linearen Struktur von $OC_3O$ [17], wohingegen Rix sein etwas höher aufgelöstes Infrarotspektrum aufgrund falscher Bandenkonturen nicht mehr mit einem linearen Molekül in Einklang bringen konnte [18]. Da seine Spektren scheinbar aber keine Zweifel am Vorhandensein eines Symmetriezentrums zuließen, postulierte er für $OC_3O$ eine zickzackförmige Struktur mit $C_{2h}$-Symmetrie:



Etwa zehn Jahre danach versuchten Miller und Fateley, die niedrigstliegende Knickschwingung von $OC_3O$, die CCC-Knickschwingung $\nu_7$, im Infrarotspektrum zwischen 70 und $400\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu identifizieren, hatten aber weder bei der Untersuchung von dichten $OC_3O$-Dämpfen noch bei der Untersuchung von festem $OC_3O$ Erfolg [19]. Daraufhin untersuchten die Autoren erneut das Spektrum von gasförmigen $OC_3O$ im mittleren Infrarot zwischen 400 und $4\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ mit der besten bis dahin realisierten Auflösung, etwa 0.5 bis $1.0\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die außerordentliche Komplexität des erhaltenen Spektrums wurde von Miller und Fateley zunächst dahingehend interpretiert, daß es sich beim $OC_3O$ nicht um ein lineares Molekül handeln könne [19]. Als jedoch kurz vor der Veröffentlichung der Resultate die erste Arbeit über das hochaufgelöste Infrarotspektrum von $OC_3O$ publiziert wurde, in der Lafferty, Maki und Plyler über die Analyse zweier rotationsaufgelöster Banden um $3\,200\,\mathrm{cm}^{-1}$ berichteten und scheinbar eindeutig eine lineare Struktur beweisen konnten [20], korrigierten Miller und Fateley ihre Meinung dahingehend, daß in gasförmigem $OC_3O$ ein Gleichgewicht zwischen einer linearen und einer gewinkelten Form vorliegen könnte, möglicherweise hervorgerufen durch ein kleines, lokales Energiemaximum in der linearen Konformation [19]. Paradoxerweise waren Miller und Fateley damit, offenbar in Unkenntnis der Arbeit von Thorson und Nakagawa [3], ausgehend von einer falschen Modellvorstellung zu einem richtigen Ergebnis gelangt, einem stark anharmonischen CCC-Knickschwingungspotential mit einer kleinen Barriere zur Linearität. Es entbehrt nicht einer gewissen Ironie, daß die erste im Ansatz korrekte Analyse des CCC-Knickschwingungspotentials mit dem von Thorson und Nakagawa ausgearbeiteten Formalismus durch Redington zu einem heute erwiesenermaßen falschen Ergebnis, einer relativ flachen Potentialfunktion mit einem *Minimum* in der linearen Konformation führte [21], da Redington fälschlicherweise von $63\,\mathrm{cm}^{-1}$ für die Wellenzahl des Fundamentalübergangs der CCC-Knickschwingung ausging, einem Wert, der kurz zuvor von Miller, Lemmon und Witkowski publiziert worden war [22].

Nach einiger weiterer Verwirrung [23] gelangten Carreira *et al.* 1973 zu einem im wesentlichen korrekten Bild des CCC-Knickschwingungspotentials von $OC_3O$, nachdem sie das Bandensystem der CCC-Knickschwingung mit einer höheren Auflösung von $0.3\,\mathrm{cm}^{-1}$ erneut untersucht hatten und individuelle Bandenköpfe, individuelle Vibrationsübergänge zuordnen konnten [24].

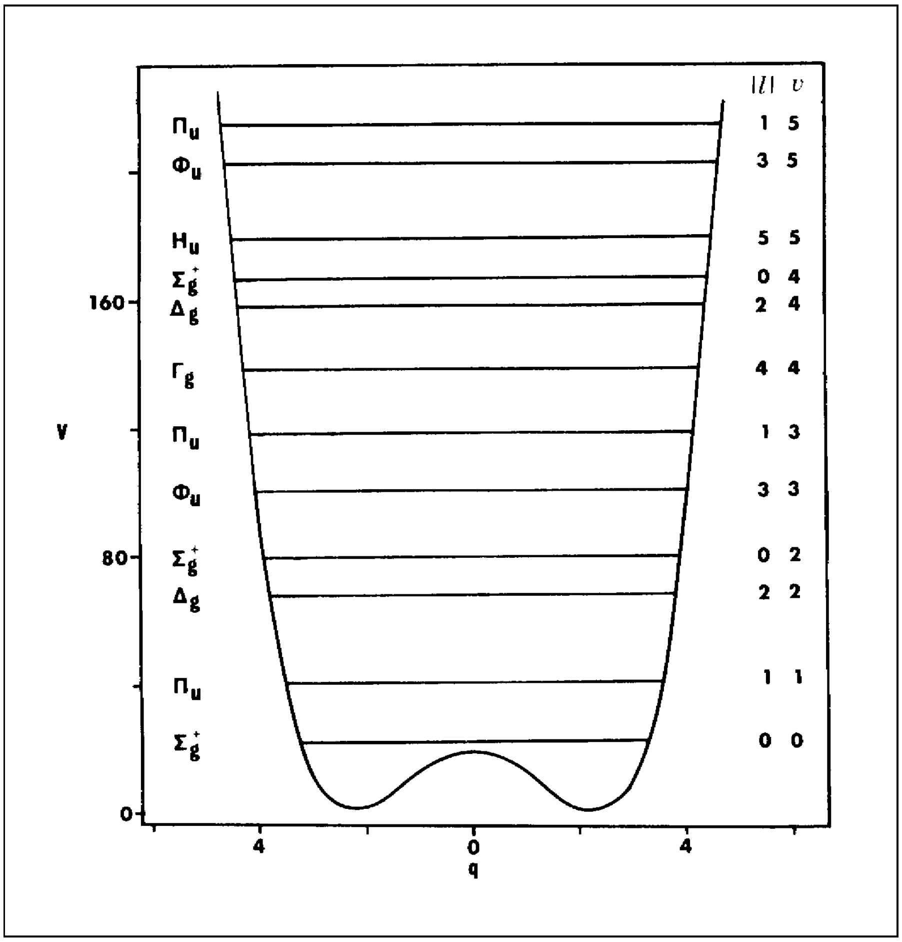



**Abbildung 1.5** Potentialfunktion der CCC-Knickschwingung von $OC_3O$. Die eingezeichneten Energieniveaus sind wieder in der Nomenklatur eines linearen Moleküls indiziert; zusätzlich sind jeweils auch die zugehörigen Symmetrien angegeben. Entnommen aus [24].

Die letztlich resultierende Potentialfunktion ist zusammen mit den zugehörigen Energieniveaus in Abbildung 1.5 dargestellt. Die von Carreira *et al.* errechnete Barriere zur Linearität liegt mit 14 (2) $cm^{-1}$ nur rund 6 $cm^{-1}$ unter dem für den Schwingungsgrundzustand errechneten Termwert von 19.7 $cm^{-1}$. Nachdem durch die Messung und Analyse verschiedener Fundamental- und heißer Banden im mittleren Infrarot präzise Rotationskonstanten für $OC_3O$ im Schwingungsgrundzustand, in angeregten Zuständen der quasilinearen CCC-Knickschwingung und in einer Reihe von Kombinationszuständen zur Verfügung standen [25,26], und nachdem aus einer erneuten Analyse der Daten von Carreira *et al.* durch Duckett, Mills und Robiette auch das Vibrationstermschema der tiefliegenden CCC-Knickschwingung genauer bekannt war [27], konnten Weber und Ford 1976 auf der Basis des Hamilton-Operators nach Hougen, Bunker und Johns [28] eine zuverlässigere effektive Potentialfunktion für die quasilineare CCC-Knickschwingung bestimmen [29], die in Abbildung 1.6 wiedergegeben ist. Die Barriere zur Linearität beträgt gemäß dieser Analyse 30.56 $cm^{-1}$ und liegt etwas oberhalb des Schwingungsgrundzustandes. In Abbildung 1.6 gezeigt sind ferner zwei weitere effektive Potentialfunktionen, die sich ergeben, wenn die niedrigstliegende Streckschwingung $\nu_4$ angeregt ist bzw. wenn die Streckschwingungen $\nu_2$ und $\nu_3$ simultan angeregt sind. Insbesondere Streckschwingungen können also offenbar einen nicht unerheblichen Einfluß auf die effektive Potentialfunktion haben.

In den folgenden Jahren ermöglichten weitere infrarotspektrokopische Untersuchungen [30–35]

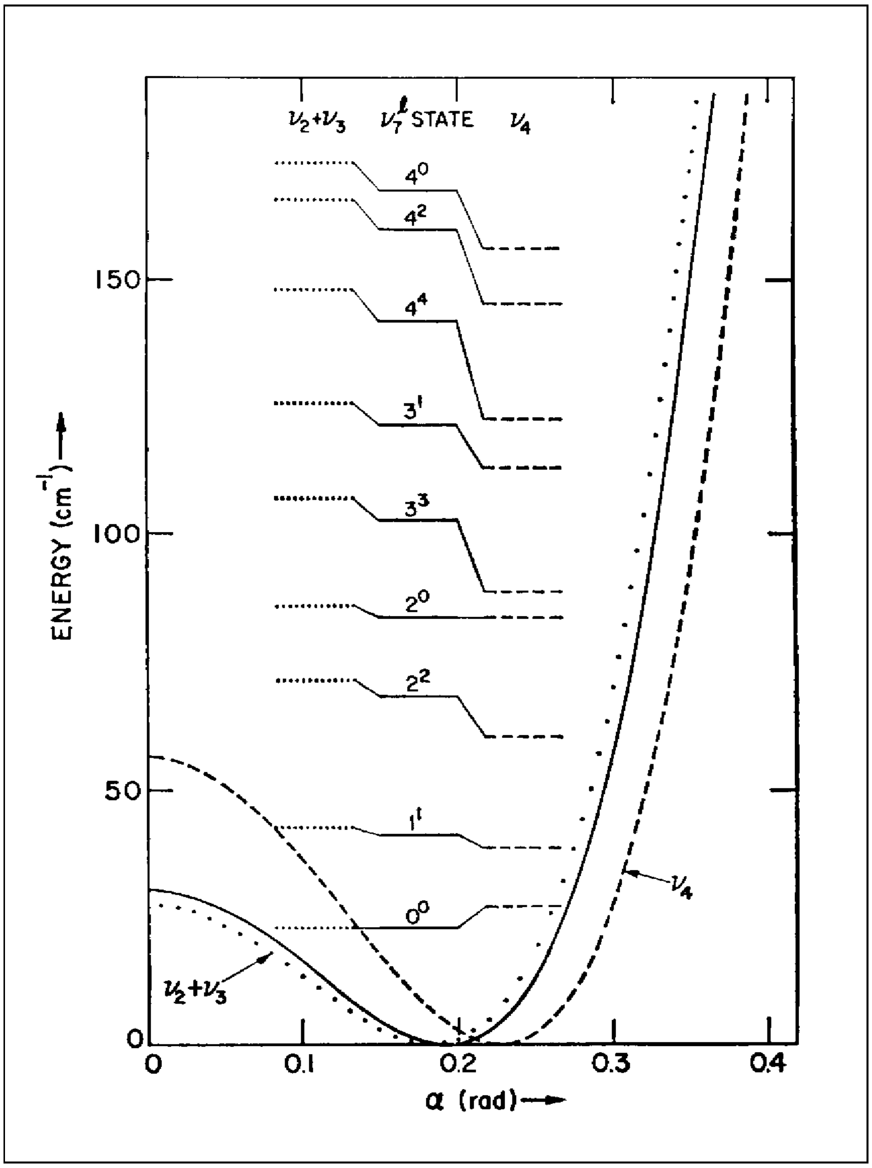



**Abbildung 1.6** Verbesserte Potentialfunktion der CCC-Knickschwingung von $OC_3O$. Zusätzlich zur effektiven Potentialfunktion im Grundzustand der Normalschwingungen $\nu_1$ bis $\nu_6$ sind auch effektive Potentialfunktionen für zwei angeregte Zustände gezeigt. Entnommen aus [29].

die Bestimmung von immer genaueren effektiven Potentialfunktionen der quasilinearen Knickschwingung $\nu_7$ für den Grundzustand und diverse angeregte Zustände der Normalschwingungen $\nu_1$ bis $\nu_6$ [36–39, 35]. In bezug auf die effektive Potentialfunktion für den Grundzustand ergaben sich jedoch keine wesentlichen Änderungen mehr.

Anzumerken ist noch, daß unter Verwendung eines Rückwärtswellenoszillators (engl. *Backward Wave Oscillator*, BWO) und eines akustischen Detektors 1978 von Burenin *et al.* ein rotationsaufgelöstes Spektrum des Fundamentalübergangs der niedrigliegenden CCC-Knickschwingung aufgezeichnet werden konnte, was nunmehr eine sehr präzise Bestimmung des Bandenursprungs zu 18.179 494 2 (11) $cm^{-1}$ oder 545 007.524 (32) MHz ermöglichte [40]. Mit dem gleichen Aufbau konnten in der Folgezeit auch weitere Vibrationsübergänge im $\nu_7$-Bandensystem erstmals rotationsaufgelöst gemessen werden [41]. Komplettiert wurden diese Messungen 1991 durch Vander Auwera, Johns und Polyansky, die als erste ein rotationsaufgelöstes Spektrum von $OC_3O$

im fernen Infrarot bis 130 cm$^{-1}$ erhalten konnten [42].

## 1.2 Themenstellung und Motivation

Die ursprüngliche Themenstellung der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von Heterokumulenen mittels hochauflösender Spektroskopie, insbesondere die rotationsspektroskopische Charakterisierung des 5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on $OC_5S$. Bedingt durch die Zusammenarbeit mit Woody Gillies[2] und Jennifer Gillies[3], die im Rahmen des DAAD-Austauschprogramms von Januar bis Juli 1997 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität tätig waren, verlagerte sich das Schwergewicht jedoch weg von den Heterokumulenen hin zu kovalenten Fulminaten des Typs XCNO.

### 1.2.1 Die Heterokumulene $OC_3S$ und $OC_5S$

Wie bereits eingangs erwähnt, wurde die erstmalige Synthese von 3-Thioxo-1,2-propadien-1-on $OC_3S$ durch M. WINNEWISSER und CHRISTIANSEN im Jahre 1975 nicht zuletzt dadurch motiviert, im $OC_3S$ möglicherweise ein polares und damit der Mikrowellenspektroskopie zugängliches Analogon des quasilinearen Kohlenstoffsuboxids $OC_3O$ zu finden [2]. Es zeigte sich jedoch sehr schnell, daß die potentiell quasilineare CCC-Knickschwingung im $OC_3S$ einen erstaunlich harmonischen Charakter hat und darin sehr viel eher derjenigen im $SC_3S$ als derjenigen im $OC_3O$ vergleichbar ist. Für die harmonische Wellenzahl der CCC-Knickschwingung $\nu_7$ schätzten M. WINNEWISSER und CHRISTIANSEN aus relativen Intensitätsmessungen und aus der Analyse der $l$-Typ-Verdopplungskonstante $q_7$ einen Wert von etwa 80 cm$^{-1}$ ab [2], was dem knapp zehn Jahre zuvor von SMITH und LEROI für $SC_3S$ publizierten Wert von 94 cm$^{-1}$ [43] recht nahe kommt. Das sollte jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Kraftkonstante der tiefliegenden Knickschwingung im $OC_3S$ nach einer Analyse von NICOLAISEN und CHRISTIANSEN weniger als die Hälfte von derjenigen im $SC_3S$ beträgt [44].

Die Synthese und Charakterisierung von 3-Thioxopropadien-1-on $OC_3S$ durch M. WINNEWISSER und CHRISTIANSEN bildete den Auftakt zu einer Reihe von spektroskopischen Arbeiten an höheren Kohlenstoffoxidsulfiden des Typs $OC_nS$ mit $n \geq 2$. In den Jahren 1989/90 gelang der Arbeitsgruppe um SCHWARZ in Berlin der indirekte Nachweis von 2-Thioxoethen-1-on $OC_2S$, 4-Thioxobutatrien-1-on $OC_4S$ und 5-Thioxopentatetraen-1-on $OC_5S$ in der Gasphase mittels Neutralisations-Reionisations-Massenspektroskopie [45, 46]. Kurz darauf konnten $OC_4S$ und $OC_5S$ von der Arbeitsgruppe um MAIER in Gießen in Argon-Matrices isoliert und durch niedrigauflösende Infrarot- und Ultraviolettspektroskopie charakterisiert werden [47,48]. Der matrixspektroskopische Nachweis von $OC_2S$ gelang hingegen erst 1997 durch Cokondensation von CO und CS in einer Argon-Matrix und anschließendes Belichten mit der Wellenlänge 254 nm [49].

Weder für $OC_2S$ noch für $OC_4S$ oder $OC_5S$ konnten jedoch rotationsaufgelöste Spektren aufgezeichnet werden, so daß für keines dieser Moleküle aus experimenteller Sicht konkrete Aussagen über Struktur und Dynamik möglich waren. Auch standen keinerlei gesicherte Informationen über die tiefliegenden Knickschwingungen zur Verfügung, da die Infrarotspektren in den Arbeiten von MAIER *et al.* jeweils nur hinab bis 400 cm$^{-1}$ aufgezeichnet wurden. Insbesondere die

[2] Charles W. Gillies, Department of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy NY 12180, U.S.A.
[3] Jennifer Z. Gillies, Department of Chemistry, Siena College, Loudonville NY 12211, U.S.A.

Kenntnis dieser Schwingungen wäre jedoch zum Verständnis der inneren Dynamik der einzelnen Moleküle von großer Wichtigkeit. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun versucht werden, zunächst für das 5-Thioxopentatetraen-1-on $OC_5S$ ein Rotationsspektrum aufzunehmen. Der Grund, daß diesem Molekül gegenüber $OC_2S$ und $OC_4S$ der Vorzug gegeben wurde, hatte rein pragmatische Gründe: Die einzige realisierbare Möglichkeit, diese potentiell recht instabilen Moleküle mit einem Millimeterwellenspektrometer zu untersuchen, bestand in einer Gasphasenpyrolyse im Flußsystem. Nach den oben zitierten Arbeiten sind lediglich $OC_4S$ und $OC_5S$ durch Gasphasenpyrolyse zugänglich, und hierbei ist nach SCHROT für $OC_5S$ wiederum eine deutlich höhere Ausbeute zu erwarten als für $OC_4S$ [50]. Dessen ungeachtet soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß $OC_4S$ aus bindungstheoretischer Sicht sicherlich das interessantere der beiden Moleküle ist: 5-Thioxopentatetraen-1-on $OC_5S$ sollte in jedem Fall einen singulett-Grundzustand haben, wohingegen für 4-Thioxobutatrien-1-on $OC_4S$ ein triplett-Grundzustand nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Erste 1991 von JANOSCHEK durchgeführte quantenchemische Berechnungen favorisierten einen singulett-Grundzustand mit einer leicht gewinkelten Gleichgewichtsgeometrie [48], wohingegen neuere Berechnungen von LEE und LEE auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie in einem linearen triplett-Grundzustand resultierten [51]. Das Rotationsspektrum würde hier eine eindeutige experimentelle Klärung erlauben.

Im Gegensatz zu 5-Thioxopentatetraen-1-on $OC_5S$ und 4-Thioxobutatrien-1-on $OC_4S$ sind rotationsaufgelöste Spektren des 3-Thioxopropadien-1-ons $OC_3S$ seit der ersten Arbeit von M. WINNEWISSER und CHRISTIANSEN sehr ausführlich untersucht und analysiert worden. Bis etwa Ende der achziger Jahre beschränkten sich diese Untersuchungen auf das reine Rotationsspektrum [52–55], danach ermöglichte eine von BOCK, DAMMEL und JACULI ausgearbeite, erheblich effektivere Synthesemethode [56] auch die Untersuchung des rotationsaufgelösten Vibrationsspektrums [57–59], so daß die innere Dynamik des $OC_3S$ zu Beginn der vorliegenden Arbeit bereits sehr gut verstanden war. Allerdings war es noch nicht gelungen, den sehr intensitätsschwachen Fundamentalübergang der Knickschwingung $\nu_6$ mittels hochauflösender Infrarotspektroskopie zu charakterisieren und damit einen präzisen Termwert für den ersten angeregten Zustand dieser Schwingung anzugeben. Eine weitere Lücke bestand bei den Kombinationszuständen, namentlich solchen Zuständen, in denen neben der niedrigliegenden Knickschwingung $\nu_7$ noch eine weitere Schwingung angeregt ist. Wenngleich der Kombinationszustand $(v_2 = 1, v_7 = 1)$ bereits in der Dissertation von HOLLAND beschrieben wurde [58, 60], so konnten die aus moleküldynamischer Sicht nicht uninteressanten Kombinationszustände $(v_5 = 1, v_7 = n)$ und $(v_6 = 1, v_7 = n)$ zweier Knickschwingungen erst in der Diplomarbeit des Autors anhand der zugehörigen Vibrationssatelliten im reinen Rotationsspektrum charakterisiert werden [61]. Auch hier gelang die zweifelsfreie Zuordnung der Quantenzahl $l$ des schwingungsinduzierten Drehimpulses und damit die Bestimmung effektiver Molekülkonstanten jedoch nur für den Kombinationszustand $(v_6 = 1, v_7 = 1)$. Beides zusammen war Grund genug, sich nochmals mit dem rotationsaufgelösten Vibrationsspektrum des $OC_3S$ zu beschäftigen.

Abschließend soll auch ein weiterer Aspekt nicht unerwähnt bleiben: In den zurückliegenden Jahren konnten die den Heterokumulenen strukturell verwandten Cyanpolyine mit alternierenden Einfach- und Dreifachbindungen bis hin zum 2,4,6,8,10-Undecapentainnitril $HC_{11}N$ auf radioastronomischem Wege im interstellaren Raum nachgewiesen werden. Nachdem bereits in den Anfangsjahren der Radioastronomie neben Cyanwasserstoff HCN auch 2-Propinnitril $HC_3N$ identifiziert werden konnte [62, 63], gelang gegen Ende der siebziger Jahre auch der Nachweis der längerkettigen Polyine 2,4-Pentadiinnitril $HC_5N$, 2,4,6-Heptatriinnitril $HC_7N$ und 2,4,6,8-

Nonatetrainnitril $HC_9N$ [64–66]. Mit der Entdeckung dieser vergleichsweise schweren Moleküle war der Beweis erbracht, daß die Chemie des interstellaren Raums weitaus komplexer ist, als bis dahin allgemein angenommen wurde. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, daß für $HC_9N$ zu diesem Zeitpunkt noch keinerlei Labordaten zur Verfügung standen; der laborspektroskopische Nachweis dieses Moleküls mit einem FOURIER-Transform-Mikrowellenspektrometer gelang erst 1990 in der Arbeitsgruppe um ENDO in Tokyo [67]. Daß die Zuordnung interstellarer Moleküllinien auf der Basis von Extrapolationen jedoch nicht ganz unbedenklich ist, zeigte sich im Fall das 2,4,6,8,10-Undecapentainnitrils $HC_{11}N$: 1982 berichteten BELL *et al.* über die Identifikation dieses Moleküls in der Umgebung des kalten Kohlenstoff-Sterns IRC +10°216 [68]. Drei Jahre später wurde diese Zuordnung in einer Untersuchung der kalten Molekülwolke TMC-1 scheinbar bestätigt [69]. Als dann jedoch 1996 durch TRAVERS *et al.* ein Laborspektrum von $HC_{11}N$ aufgenommen werden konnte, so zeigten sich deutliche Abweichungen von den im interstellaren Raum beobachteten Frequenzen, womit die Zuordnung von BELL *et al.* eindeutig widerlegt war [70]. Interstellare Moleküllinien, die mit den von TRAVERS *et al.* im Labor bestimmten Daten übereinstimmen, konnten jedoch bereits im darauffolgenden Jahr gefunden werden [71], so daß die Existenz von $HC_{11}N$ im interstellaren Raum nunmehr als gesichert gelten kann.

Vor diesem Hintergrund erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß auch längerkettige Oxidsulfide des Kohlenstoffs im interstellaren Raum auftreten. Und auch wenn selbst die zweifelsfreie radioastronomische Identifikation von $OC_3S$ bisher noch nicht gelungen ist [72–74], so war dies doch ein zusätzlicher Ansporn, das Rotationsspektrum von $OC_5S$ im Labor aufzuzeichnen.

### 1.2.2 Die Fulminate BrCNO, ClCNO und NCCNO

Unter den kovalenten Fulminaten des Typs XCNO ist sicher das Stammolekül, die Knallsäure HCNO, das spektroskopisch bei weitem am besten charakterisierte. Derzeit kann die Knallsäure sogar als eines der am ausführlichsten spektroskopisch untersuchten vieratomigen Kettenmoleküle überhaupt gelten, obwohl sie auch unter niedrigem Druck in der Gasphase nur begrenzt beständig ist. Nach der erstmaligen Charakterisierung des Silber- und des Quecksilberfulminats im Jahre 1800 durch HOWARD[4] dauerte es immerhin noch 109 Jahre, bis WIELAND und HESS der Nachweis der freien Knallsäure gelang [75], und erst 1966 konnten BECK und FELDL mittels niedrigauflösender Gasphasen-Infrarotspektroskopie zweifelsfrei die Konstitution der Knallsäure bestimmen [76]. War man nach NEF zunächst von der Oximform $C \equiv N{-}O{-}H$ ausgegangen [77], so traten anhand der verblüffenden Ähnlichkeit zwischen den Additions- und Polymerisationsreaktionen der Knallsäure und organischer Nitriloxide zunehmend Zweifel an dieser Formulierung zugunsten der tautomeren Nitriloxidform $H - C \equiv N - O$ auf [78], die durch BECK und FELDL bestätigt werden konnte. Anzumerken ist noch, daß PAULING und HENDRICKS bereits 1926 in einer wenig beachteten Arbeit auf der Grundlage theoretischer Erwägungen der Nitriloxidform den Vorzug gaben [79].

Ein Jahr nach den Untersuchungen von BECK und FELDL publizierten M. WINNEWISSER und BODENSEH eine Arbeit über das Rotationsspektrum der Knallsäure im Mikrowellen-Bereich zwischen 10 und 46 GHz [80]. Neben den Rotationsübergängen $J = 1 \leftarrow 0$ und $J = 2 \leftarrow 1$ im Vibrationsgrundzustand konnten die Autoren zwei nach höherer Frequenz verschobene $l = 1$ -Dubletts beobachten und schlossen daraus, daß es sich bei der Knallsäure um ein lineares Molekül handeln

[4] Angabe nach N. L. ALLINGER, M. P. CAVA, D. C. DA JONGH, C. R. JOHNSON, N. A. LEBEL, UND C. L. STEVENS, **Organische Chemie**, Walter de Gruyter, Berlin (1980)

müsse. Eine Strukturbestimmung nach KRAITCHMAN [81] auf der Grundlage eines linearen Modells, die anhand der ebenfalls identifizierten Rotationsübergänge der Isotopomere $D^{12}C^{14}N^{16}O$, $H^{13}C^{14}N^{16}O$, $H^{12}C^{15}N^{16}O$, $H^{12}C^{14}N^{17}O$ und $H^{12}C^{14}N^{18}O$ in natürlicher Häufigkeit sowie des Isotopomers $D^{13}C^{14}N^{16}O$ in einer deuterierten Probe vorgenommen wurde, resultierte allerdings in einem mit 1.027 Å ungewöhnlich kurzen $C-H$ -Abstand. Eine 1969 publizierte eingehendere Analyse des Mikrowellenspektrums offenbarte zudem eine deutliche Vibrationsabhängigkeit der $l$-Typ-Verdopplungskonstanten $q_5$ der HCN-Knickschwingung $\nu_5$ [82]: War im ersten vibrationsangeregten Zustand eine $l$-Typ-Verdopplungskonstante von 34.64 MHz bestimmt worden, so erbrachte die Analyse der $l$-Typ-Verdopplung im dritten vibrationsangeregten Zustand einen Wert von nur noch 27.09 MHz. Vergleichbare Resultate wurden auch für die *deutero*-Knallsäure DCNO erhalten [83]. Als die Analyse des Rotationsspektrums der Knallsäure in den Bereich der Millimeterwellen ausgedehnt wurde und durch die Beobachtung von Übergängen mit $l \geq 2$ auch notwendige $l$-Typ-Resonanzen analysiert werden konnten, zeigte sich darüber hinaus, daß anders als in Abbildung 1.1 für ein regulär lineares Molekül gezeigt im zweiten vibrationsangeregten Zustand der $l_5 = 2$ -Subzustand erheblich unter dem $l_5 = 0$ -Subzustand liegt und entsprechend im dritten vibrationsangeregten Zustand der $l_5 = 3$ -Subzustand deutlich unter dem $l_5 = 3$ -Subzustand [84,85]. Quantitativ wurden Energiedifferenzen von $-97\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $-50\,\mathrm{cm}^{-1}$ erhalten.

In diesem Zeitraum erschienen auch die ersten Arbeiten über das hochaufgelöste Infrarotspektrum der Knallsäure, eine Untersuchung des Bandensystems der CH-Streckschwingung $\nu_1$ um $3\,300\,\mathrm{cm}^{-1}$ [86, 87]. Aus der Analyse der beiden Subbanden $\nu_1 + 2\nu_5^0 - 2\nu_5^0$ [5] und $\nu_1 + 2\nu_5^2 - 2\nu_5^2$ der zweiten heißen Bande ließ sich eine starke Abhängigkeit des effektiven HCN-Knickschwingungspotentials von der CH-Streckschwingung ableiten.

Zusammengenommen implizierten diese Ergebnisse eindeutig, daß es sich bei der Knallsäure HCNO nicht um ein regulär lineares, sondern vielmehr um ein deutlich quasilineares Molekül mit einem stark anharmonischen HCN-Knickschwingungspotential und möglicherweise einer kleinen Barriere zur Linearität handeln muß. Um hierfür den letzten Beweis zu erbringen, untersuchten B. P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER und WINTHER 1973 das Bandensystem der quasilinearen HCN-Knickschwingung im fernen Infrarot zwischen 180 und $350\,\mathrm{cm}^{-1}$ in hoher Auflösung [88]. Mittels des RITZschen Kombinationsprinzips konnten die Termschemata der HCN-Knickschwingung der Knallsäure und der DCN-Knickschwingung der *deutero*-Knallsäure bis in den fünften angeregten Zustand abgeleitet und jeweils eine Potentialfunktion angepaßt werden. Aus den Termschemata lassen sich Quasilinearitätsparameter $\gamma_0$ von $-0.655$ und $-0.659$ errechnen [6]. Bemerkenswert ist, daß aus dem Vibrationsspektrum lediglich eine Energiedifferenz von $42\,\mathrm{cm}^{-1}$ zwischen dem $l_5 = 2$ -Subzustand und dem $l_5 = 0$ -Subzustand im zweiten angeregten Zustand der HCN-Knickschwingung resultiert. Der Unterschied zu dem zuvor aus dem reinen Rotationsspektrum bestimmten Wert von $96\,\mathrm{cm}^{-1}$ wird in einer späteren Arbeit von YAMADA, B. P. WINNEWISSER und M. WINNEWISSER auf eine zufällige CORIOLIS-Resonanz zwischen dem $(v_5 = 2, l_5 = 0)$ -Subzustand und dem $(v_4 = 1, l_4 = 1)$ -Subzustand zurückgeführt [89], die bei der Analyse der Millimeterwellen-Daten nicht berücksichtigt worden war.

Schon dieser Abriß über die spektroskopische Untersuchung der Knallsäure bis ca. 1975 kann

[5] Diese Form zur Spezifizierung eines Vibrationsübergangs ist die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zweckmäßigste und wird daher in den später folgenden Kapiteln 6 bis 11 durchgehend verwendet werden. Äquivalente Formulierungen sind neben dem expliziten Ausdruck $(v_1 = 1, v_5 = 2, l_5 = 0) \leftarrow (v_1 = 0, v_5 = 2, l_5 = 0)$ auch der Ausdruck $\left(1, 0, 0, 0^0, 2^0\right) \leftarrow \left(0, 0, 0, 0^0, 2^0\right)$ und der kürzestmögliche Ausdruck $\left(1_0^1 5_2^2\right)_{0e}^{0e}$.

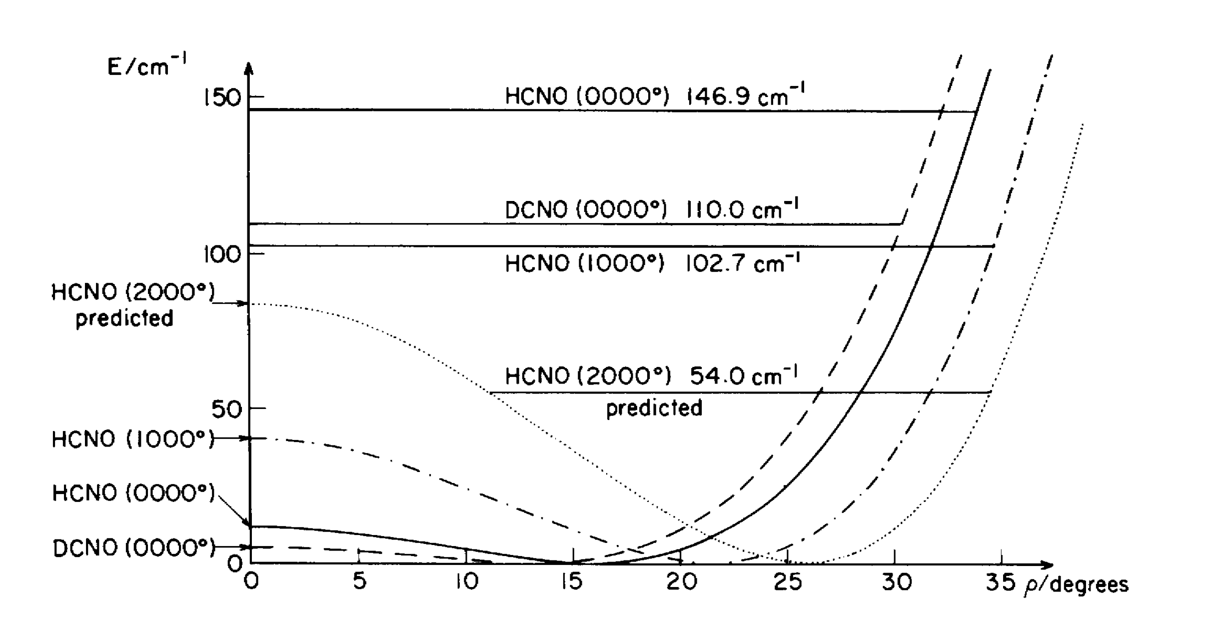



**Abbildung 1.7** Effektive Potentialfunktionen der HCN-Knickschwingung von HCNO im Grundzustand und in angeregten Zuständen der Streckschwingung $\nu_1$. Gezeigt ist ferner die effektive Potentialfunktion der DCN-Knickschwingung von DCNO. Entnommen aus [90].

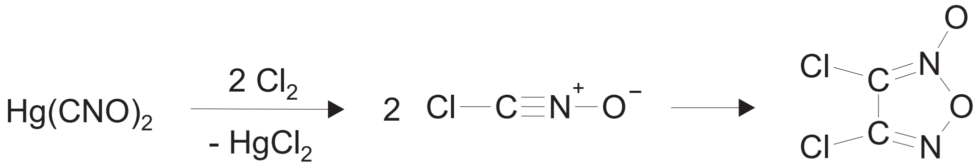
keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, und von der Vielzahl von Arbeiten über das hochaufgelöste Spektrum, die Struktur und die innere Dynamik der Knallsäure-Isotopomere, die seitdem bis in die Gegenwart hinein erschienen sind, sei an dieser Stelle lediglich nur noch eine herausgegriffen: Auf der Grundlage der bis dahin zur Verfügung stehenden spektroskopischen Daten bestimmten Bunker, Landsberg und B. P. Winnewisser 1979 ausgehend von einem *semirigid bender*-Ansatz verschiedene effektive HCN-Knickschwingungspotentiale [90]: Befinden sich alle anderen Normalschwingungen im Grundzustand, so resultiert eine Barriere zur Linearität von 11.49 (19) cm$^{-1}$ und ein Potentialminimum bei einem HCN-Winkel von 164.174 (61) °. Die Anregung der CH-Streckschwingung $\nu_1$ erhöht diese Barriere auf 40.6 (1.1) cm$^{-1}$ und verschiebt das Potentialminimum auf einen Winkel von 158.53 (13) °. Ähnlich, wenngleich weniger stark, wirkt sich die Anregung der asymmetrischen CNO-Streckschwingung $\nu_2$ aus, wohingegen eine Anregung der symmetrischen CNO-Streckschwingung $\nu_3$ oder der CNO-Knickschwingung $\nu_4$ offenbar nur einen geringen Einfluß haben. Auf dieser Grundlage extrapolierten Bunker *et al.* für den Gleichgewichtszustand eine Barriere zur Linearität von 0 bis maximal 2 cm$^{-1}$. Zur Verdeutlichung mag Abbildung 1.7 dienen. Für die *deutero*-Knallsäure erhielten Bunker *et al.* eine im Vergleich zur Knallsäure deutlich kleinere Barriere zur Linearität von 5.38 (27) cm$^{-1}$.

Kurz zuvor wurden auch die ersten fundierten quantenchemischen Studien zur Gleichgewichtsgeometrie der Knallsäure veröffentlicht [91,92]. Hierbei wurde nach der Hartree-Fock-Methode mit kleinen bis mittleren Basissätzen jeweils eine lineare Gleichgewichtsgeometrie erhalten, was auf den ersten Blick mit der späteren Analyse der experimentellen Daten durch Bunker *et al.* übereinstimmt. Eine explizite Berechnung des HCN-Knickschwingungspotentials durch McLean *et al.* resultierte jedoch in einer weitgehend harmonischen Potentialfunktion [91], ein erster Hinweis darauf, daß der Elektronenkorrelation im Knallsäure-Molekül eine wesentliche Bedeutung zukommt.

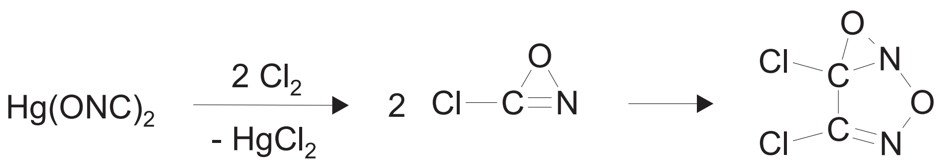
Erstmals explizit berücksichtigt wurde die Elektronenkorrelation 1982 von FARNELL, NOBES und RADOM in Form von MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen dritter Ordnung[6] [93]. Auf MP3/6-31G** -Niveau wurde eine wiederum lineare Gleichgewichtsgeometrie mit einem etwas flacheren HCN-Knickschwingungspotential erhalten, das jedoch gegenüber dem experimentellen Ergebnis immer noch erheblich zu steil ist. Nachdenklich sollte weiterhin stimmen, daß eine 1987 von TELES auf dem niedrigeren MP2/6-31G** -Niveau durchgeführte Berechnung zu einer gewinkelten Gleichgewichtsgeometrie mit einem HCN-Winkel von 150.1° und einer Barriere zur Linearität von rund 220 cm$^{-1}$ führte, deren Gesamtenergie um etwa 75 kJ/mol *unter* der von FARNELL *et al.* erhaltenen liegt [94]. Offenbar konvergiert also die MP$n$-Reihe für das Knallsäure-Molekül nur sehr langsam, so daß zur adäquaten Beschreibung der Elektronenkorrelation aufwendigere Methoden notwendig sind.

Entsprechende Rechnungen wurden zu Beginn der neunziger Jahre von NGUYEN, PERLOOT und VANQUICKENBORNE sowie von RENDELL, LEE und LINDH durchgeführt [95,96]. Näher eingegangen werden soll an dieser Stelle jedoch nur noch auf die neueste Arbeit, die 1996 von KOPUT, B. P. WINNEWISSER und M. WINNEWISSER veröffentlicht wurde [97]. Demnach kann man erst auf dem hochgenauen und sehr zeitaufwendigen CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau zu einer befriedigenden Wiedergabe des experimentell abgeleiteten HCN-Knickschwingungspotentials im Gleichgewichtszustand kommen. Kleinere Basissätze führen zu substantiellen Barrieren zur Linearität, wohingegen bereits die Vernachlässigung eines Teils der Dreifach-Anregungen in einer CCSD/cc-pVQZ -Rechnung zu einem zu harmonischen Potential führt. In Abbildung 1.8 sind die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Potentialfunktionen gegenübergestellt.

Im gleichen Jahr, in dem WIELAND und HESS erstmals die freie Knallsäure nachweisen konnten, postulierte WIELAND das Auftreten von Bromformnitriloxid BrCNO und Chlorformnitriloxid ClCNO als kurzlebige Zwischenprodukte bei der Bildung der entsprechenden Dihalogenfuroxane aus den elementaren Halogenen und Quecksilber(II)fulminat [98]. Für diese Reaktion, für die man heute schreiben würde:




formulierte WIELAND allerdings nach dem damaligen Kenntnisstand über die Konstitution von Fulminaten, Nitriloxiden und Furoxanen noch:




Somit konnte von WIELAND weder die strukturelle Verwandtschaft der Halogenformnitriloxide wie der Nitriloxide überhaupt mit dem ebenfalls kovalenten Quecksilber(II)fulminat erkannt werden, noch konnte er sie als Derivate der Knallsäure identifizieren, für die man damals noch wie oben dargelegt von der Oximform ausging.

[6] Eine eingehendere Erläuterung der hier angesprochenen quantenchemischen Methoden findet sich im nächsten Kapitel.

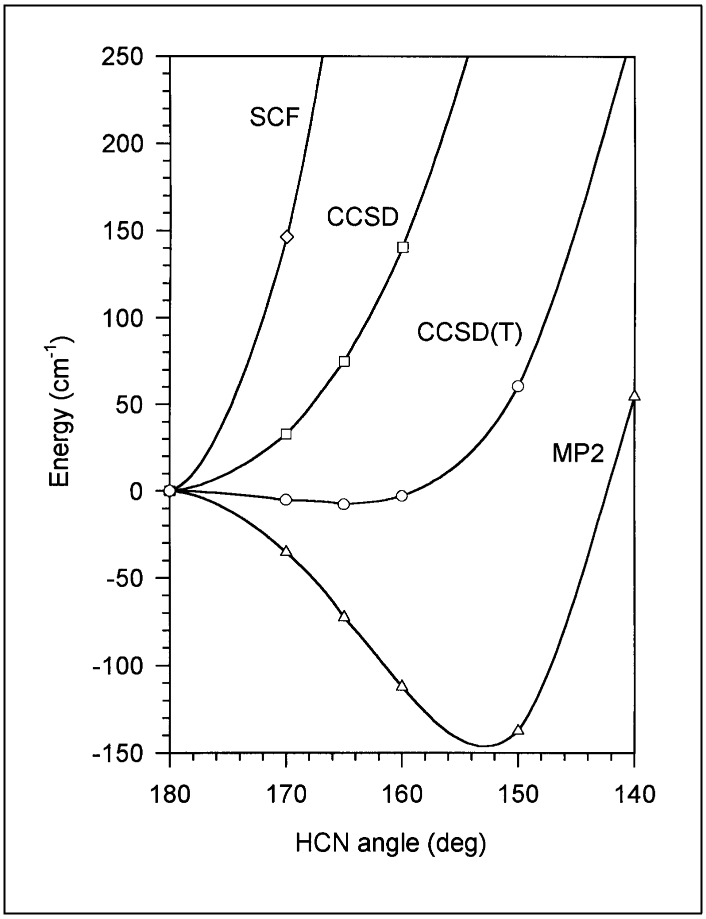



**Abbildung 1.8** Berechnete Potentialfunktionen der HCN-Knickschwingung von HCNO im Gleichgewichtszustand, wie sie mit verschiedenen *ab initio* -Methoden unter Verwendung des cc-pVTZ -Basissatzes erhalten werden. Entnommen aus [97].

Der direkte Nachweis einfacher Nitriloxide gelang hingegen erst mehr als fünfzig Jahre später. 1964 berichteten Zinner und Günther über die Untersuchung von Acetonitril-*N*-oxid $H_3CCNO$ und anderen aliphatischen Nitriloxiden, die bei $-15°$ C in inerten Lösungsmitteln stabil genug waren, um ihr niedrigaufgelöstes Infrarotspektrum aufzunehmen [99]. Zu etwa der gleichen Zeit gelang Grundmann *et al.* die Darstellung des Dicyandioxids ONCCNO in Form bis zu 5%iger Lösungen, die bei $-40°$ C längere Zeit beständig waren [100, 101]. Die Identifikation der Verbindung erfolgte wie bei Zinner und Günther durch charakteristische Folgereaktionen und anhand des niedrigaufgelösten Infrarotspektrums. Darüber hinaus konnte das reine Monomer bei $-78°$ C in kristalliner Form isoliert werden. Demhingegen konnten Grundmann und Frommeld keine Lösungen von Dicyanmonoxid NCCNO erhalten, offenbar bedingt durch eine rasche Polymerisation des Monomers, das durch Abfangreaktionen in Gestalt 1,3-dipolarer Cycloadditionen an Olefine zumindest indirekt nachgewiesen werden konnte [102]. Diese Reaktionsfolge, die *in situ* -Präparation kleiner, reaktiver Nitriloxide wie BrCNO, ClCNO oder NCCNO mit anschließender 1,3-dipolarer Cycloaddition wurde in der Folgezeit ausgiebig präparativ genutzt, unter anderem auch zur Darstellung von Dihydromuscimol (DHM) und des Antitumorreagenz Acivicin (AT-125) [103–109].

Die Halogenfulminate BrCNO und ClCNO sowie das Pseudohalogenfulminat NCCNO konnten erst 1986 von Maier und Teles direkt nachgewiesen werden, denen es gelang, die Moleküle in einer Argon-Matrix bei 10 K zu isolieren und mittels niedrigauflösender Infrarotspektroskopie zu identifizieren [110]. Da jeweils nur die beiden intensivsten Streckschwingungen, die symmetrische und die antisymmetrische CNO-Streckschwingung, beobachtet werden konnten, war zunächst keine Aussage darüber möglich, ob es sich hierbei um lineare oder um gewinkelte Moleküle handelt. Einen entscheidenden Schritt vorwärts markieren die Arbeiten von PASINSZKI und WESTWOOD aus den Jahren 1994-97, in denen BrCNO, ONCCNO, NCCNO und zuletzt auch ClCNO mittels Photoionisations-Massenspektroskopie, Photoelektronenspektroskopie und niedrigauflösender Infrarotspektroskopie in der Gasphase charakterisiert werden konnten [111–115]. Insbesondere die Photoelektronenspektren ließen den Schluß zu, daß alle vier Moleküle eine lineare oder fast lineare effektive Geometrie haben müssen. Parallel zur spektroskopischen Untersuchung führten die Autoren etliche *ab initio* -Berechnungen auf mittlerem Niveau durch. Für NCCNO wurde auf QCISD(T)/6-31G$^*$ -Niveau eine lineare Gleichgewichtsgeometrie mit einem relativ flachen CCN-Knickschwingungspotential erhalten, wohingegen für BrCNO auf dem gleichen Niveau ein BrCN-Winkel von 146.8° und eine Barriere zur Linearität von $190\,\mathrm{cm}^{-1}$ resultierten. Beim Übergang zur etwas genaueren CCSD(T)-Methode erniedrigte sich diese bei gleichbleibendem BrCN-Winkel auf $150\,\mathrm{cm}^{-1}$, auch dieser Wert dürfte auf Grund des kleinen Basissatzes aber noch deutlich überbestimmt sein. Für ClCNO ergab eine Rechnung auf QCISD(T)/6-311G(2d) -Niveau einen ClCN-Winkel von 147.2° mit einer Barriere zur Linearität von $296\,\mathrm{cm}^{-1}$, die aber vermutlich ebenfalls noch deutlich zu hoch ist. Zusammengenommen legten die Ergebnisse der Arbeiten von PASINSZKI und WESTWOOD nahe, daß es sich bei jedem dieser vier kovalenten Fulminate um mehr oder weniger quasilineare Moleküle handeln sollte, die eine ähnlich interessante innere Dynamik vermuten lassen wie ihr Stammolekül, die Knallsäure selbst.

Um diese mittels hochauflösender Spektroskopie aufzuklären, wurden von PASINSZKI und WESTWOOD in Kollaboration mit anderen Laboratorien zunächst parallel zwei Ansätze verfolgt: Einerseits wurde versucht, das rotationsaufgelöste Vibrationsspektrum der Moleküle aufzuzeichnen und zu analysieren, andererseits sollte anhand des reinen Rotationsspektrums eine Strukturbestimmung vorgenommen und nach Hinweisen auf eine quasilineare Knickschwingung großer Amplitude gesucht werden. Die im mittleren Infrarot gemessenen Schwingungsspektren von Difulmin ONCCNO und Cyanofulminat NCCNO ließen sich immerhin weit genug analysieren, um zu bestätigen, daß es sich in beiden Fällen nicht um gewinkelte Moleküle handeln kann [116,117]. Das hochaufgelöste Infrarotspektrum von Bromfulminat BrCNO konnte hingegen aufgrund eines geringen Partialdrucks und einer sehr hohen Liniendichte bisher nicht schlüssig interpretiert werden [118], und von Chlorfulmiat ClCNO konnte bedingt durch die hohe Instabilität des Moleküls überhaupt kein brauchbares Spektrum erhalten werden [119]. Eine definitive Klärung konnte auch die Mikrowellenspektroskopie nicht erbringen: Von NCCNO konnten BRUPBACHER *et al.* ein FOURIER-Transform-Mikrowellenspektrum im gepulsten Strahl erhalten, das auf eine lineare Gleichgewichtsgeometrie hindeutete, ohne jedoch die Möglichkeit einer leicht quasilinearen CCN-Knickschwingung gänzlich ausschließen zu können [120]. C. W. GILLIES' Versuch, mit einer vergleichbaren Apparatur ein Mikrowellenspektrum auch von BrCNO aufzuzeichnen, verlief leider gänzlich ergebnislos [121].

Vor diesem Hintergrund wurde im März/April 1997 während des Besuchs von C. W. GILLIES und J. Z. Gillies in Gießen versucht, ein Rotationsspektrum von BrCNO im Millimeterwellen-Bereich aufzunehmen, und bereits kurz nach Beginn der Experimente konnten sehr intensive Signale von BrCNO erhalten werden. Die Analyse des $a$-Typ-Rotationsspektrums erwies sich jedoch aufgrund zahlreicher intensiver Vibrationssatelliten als unerwartet schwierig, selbst die

Zuordnung des Schwingungsgrundzustandes war lange Zeit unsicher. Als schließlich eine konsistente Zuordnung der intensivsten Vibrationssatelliten gefunden werden konnte, zeigte sich, daß hier ein extrem quasilineares Molekül vorliegt, das etwa in der Mitte zwischen dem linearen und dem gewinkelten Grenzfall anzusiedeln ist. Damit ist Bromfulminat BrCNO deutlich „quasilinearer“ als die Knallsäure HCNO und am ehesten mit dem eingangs besprochenen Kohlenstoffsuboxid $OC_3O$ vergleichbar. Die natürliche Fortsetzung dieser Experimente waren dann entsprechende Untersuchungen am Chlorfulminat ClCNO und am Cyanofulminat NCCNO. Als zusätzliche Motivation kam noch hinzu, daß NCCNO aufgrund seiner Zusammensetzung aus den relativ häufigen Elementen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff möglicherweise im interstellaren Raum vorkommen könnte.

## 1.3 Literaturverzeichnis


[1] B. P. WINNEWISSER, **The Spectra, Structure, and Dynamics of Quasi-Linear Molecules with Four or More Atoms**, pp. 321–419 in K. NARAHARI RAO, **Molecular Spectroscopy: Modern Research, Vol. III**, Academic Press Inc., Orlando (1985).

[2] M. WINNEWISSER AND J. J. CHRISTIANSEN, **Detection of the Microwave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulphide, $C_3OS$**, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 270–275 (1976).

[3] W. R. THORSON AND I. NAKAGAWA, **Dynamics of the Quasi-Linear Molecule**, *J. Chem. Phys.* **33**, 994–1004 (1960).

[4] M. BORN UND R. OPPENHEIMER, **Zur Quantentheorie der Molekeln**, *Ann. d. Phys.* **84**, 457–484 (1927).

[5] H. H. NIELSEN, **The Vibration-Rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-Red**, Seiten 173–313 in S. FLÜGGE, **Handbuch der Physik, Band XXXVII/1**, Springer-Verlag, Berlin (1959).

[6] K. YAMADA AND M. WINNEWISSER, **A Parameter to Quantify Molecular Quasilinearity**, *Z. Naturforsch.* **31a**, 139–144 (1976).

[7] W. H. HOCKING AND M. C. L. GERRY, **The Microwave Spectrum of Cyanogen Isocyanate (NCNCO)**, *J. Mol. Spectrosc.* **59**, 338–354 (1976).

[8] H. J. EMELÉUS, A. G. MACDIARMID, AND A. G. MADDOCK, **Sulphur and Selenium Derivatives of Monosilane**, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1**, 194–201 (1955).

[9] R. C. LORD, D. W. ROBINSON, AND W. C. SCHUMB, **Vibrational Spectra and Structure of Disiloxane and Disiloxane-$d_6$**, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1327–1332 (1956).

[10] J. R. ARONSON, R. C. LORD, AND D. W. ROBINSON, **Far Infrared Spectrum and Structure of Disiloxane**, *J. Chem. Phys.* **33**, 1004–1007 (1960).

[11] D. W. ROBINSON, W. J. LAFFERTY, J. R. ARONSON, J. R. DURIG, AND R. C. LORD, **Erratum: Far Infrared Spectrum of Disiloxane**, *J. Chem. Phys.* **35**, 2245–2246 (1961).

[12] J. R. DURIG, M. J. FLANAGAN, AND V. F. KALASINSKY, **The Determination of the Potential Function Governing the Low Frequency Bending Mode of Disiloxane**, *J. Chem. Phys.* **66**, 2775–2785 (1977).

[13] J. KOPUT AND A. WIERZBICKI, **The Large-Amplitude Motions in Quasi-Symmetric Top Molecules with Internal $C_{3v}$ Rotors**, *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 116–132 (1983).

[14] J. KOPUT, **An *ab initio* Study on the Potential Energy Surface of Large-Amplitude Motions for Disiloxane**, *J. Phys. Chem.* **99**, 15874–15880 (1995).

[15] W. ENGLER UND K. W. F. KOHLRAUSCH, **Die Raman-Spektren von Stickstoff-**

**wasserstoffsäure $N_3H$ und Kohlensuboxyd $C_3O_2$**, *Z. Physik. Chem.* **B34**, 214–224 (1936).

[16] R. C. LORD AND N. WRIGHT, **The Infrared Absorption Spectrum of Carbon Suboxide**, *J. Chem. Phys.* **5**, 642–649 (1937).

[17] D. A. LONG, F. S. MURFIN, AND R. L. WILLIAMS, **The Raman and Infra-Red Spectra of Carbon Suboxide**, *Proc. Roy. Soc.* **A223**, 251–266 (1954).

[18] H. D. RIX, **The Infrared and Raman Spectra of Carbon Suboxide**, *J. Chem. Phys.* **22**, 429–433 (1953).

[19] F. A. MILLER AND W. G. FATELEY, **The Infrared Spectrum of Carbon Suboxide**, *Spectrochim. Acta* **20**, 253–266 (1964).

[20] W. J. LAFFERTY, A. G. MAKI, AND E. K. PLYLER, **High-Resolution Infrared Determination of the Structure of Carbon Suboxide**, *J. Chem. Phys.* **40**, 224–229 (1964).

[21] R. L. REDINGTON, **The C-C-C Bending Potential and the Infrared Spectrum of Carbon Suboxide**, *Spectrochim. Acta* **23A**, 1863–1873 (1967).

[22] F. A. MILLER, D. H. LEMMON, AND R. E. WITKOWSKI, **Observation of the Lowest Bending Frequencies of Carbon Suboxide, Dicyanoacetylene, Diacetylene and Dimethylacetylene**, *Spectrochim. Acta* **21**, 1709–1716 (1965).

[23] W. H. SMITH AND J. J. BARRETT, **Gas-Phase Raman Spectra of Carbon Suboxide**, *J. Chem. Phys.* **51**, 1475–1479 (1969).

[24] L. A. CARREIRA, R. O. CARTER, J. R. DURIG, R. C. LORD, AND C. C. MILIONIS, **Far Infrared and Raman Spectra of Gaseous Carbon Suboxide and the Potential Function for the Low Frequency Bending Mode**, *J. Chem. Phys.* **59**, 1028–1037 (1973).

[25] A. W. MANTZ, P. CONNES, G. GUELACHVILI, AND C. AMIOT, **High Resolution Vibration-Rotation Spectra of Carbon Suboxide: Molecular Constants for the Ground State and $2\nu_7^0$**, *J. Mol. Spectrosc.* **54**, 43–53 (1975).

[26] W. H. WEBER, P. D. MAKER, AND C. W. PETERS, **Analysis of Tunable Diode Laser Spectra of the $\nu_4$ band of $C_3O_2$**, *J. Chem. Phys.* **64**, 2149–2158 (1976).

[27] J. A. DUCKETT, I. M. MILLS, AND A. G. ROBIETTE, **The Two-Dimensional Anharmonic Oscillator - The CCC Bending Mode of $C_3O_2$**, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 249–264 (1976).

[28] J. T. HOUGEN, P. R. BUNKER, AND J. W. C. JOHNS, **The Vibration-Rotation Problem in Triatomic Molecules Allowing for a Large-Amplitude Bending Vibration**, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136–172 (1970).

[29] W. H. WEBER AND G. W. FORD, **Carbon Suboxide as a Quasilinear Molecule with a Large Amplitude Bending Mode**, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 445–458 (1976).

[30] W. H. WEBER, J. P. ALDRIDGE, H. FLICKER, N. G. NERESON, H. FILIP, AND M. J. REISFELD, **High-Resolution $Q$-Branch Spectra of the $\nu_2 + \nu_7$ Bands of $C_3O_2$ in the 12 $\mu$m Region**, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 474–481 (1977).

[31] C. W. PETERS, W. H. PETERS, AND P. D. MAKER, **The Infrared Spectrum of $C_3O_2$**, *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 133–149 (1977).

[32] D. E. JENNINGS, J. J. HILLMAN, AND W. H. WEBER, **Diode Laser Analyses of the $3\nu_7^{1f}+\nu_2 \leftarrow 2\nu_7^0$ and $4\nu_7^0+\nu_2 \leftarrow 3\nu_7^{1f}$ $Q$-Branches of $C_3O_2$**, *Optics Lett.* **2**, 157–159 (1978).

[33] A. CABANA AND P. Y. LAPLANTE, **High Resolution Infrared Spectrum of Carbon Suboxide: The $\nu_4 + 2\nu_7^0$ and $\nu_4 + 3\nu_7^1 - \nu_7^1$ Bands**, *J. Mol. Spectrosc.* **75**, 440–446

(1979).

[34] L. FUSINA, I. M. MILLS, AND G. GUELACHVILI, **Carbon Suboxide: The Infrared Spectrum from 1800 to 2600 $cm^{-1}$**, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 101–122 (1980).

[35] P. JENSEN AND J. W. C. JOHNS, **The Infrared-Spectrum of Carbon Suboxide in the in the $\nu_6$ Fundamental Region: Experimental Observation and Semirigid Bender Analysis**, *J. Mol. Spectrosc.* **118**, 248–266 (1986).

[36] L. FUSINA AND I. M. MILLS, **Carbon Suboxide: The Vibrational Dependence of the $\nu_7$ Bending Potential Function**, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 123–131 (1980).

[37] W. H. WEBER, **The $\nu_7$ Vibrational States of $C_3O_2$**, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 396–415 (1980).

[38] P. R. BUNKER, **Carbon Suboxide as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 422–437 (1980.)

[39] P. JENSEN, **$C_3O_2$ as a Semirigid Bender: The Degenerate $\nu_5$ State**, *J. Mol. Spectrosc.* **104**, 59–71 (1984).

[40] A. V. BURENIN, E. N. KARYAKIN, A. F. KRUPNOV, AND S. M. SHAPIN, **Microwave Observation of the Vibration-Rotation Spectrum of the Nonpolar $C_3O_2$ Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **78**, 181–184 (1979).

[41] E. N. KARYAKIN, A. F. KRUPNOV, AND S. M. SHAPIN, **Microwave Study of Vibration-Rotation Spectrum of Carbon Suboxide $C_3O_2$ in the 300- to 1000-GHz Frequency Range**, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 283–301 (1982).

[42] J. VANDER AUWERA, J. W. C. JOHNS, AND O. L. POLYANSKY, **The Far Infrared Spectrum of $C_3O_2$**, *J. Chem. Phys.* **95**, 2299–2316 (1991).

[43] W. H. SMITH AND G. E. LEROI, **Infrared and Raman Spectra of Carbon Subsulfide**, *J. Chem. Phys.* **45**, 1778–1783 (1966).

[44] F. M. NICOLAISEN AND J. J. CHRISTIANSEN, **Infrared Spectra and Vibrational Assignment of Tricarbon Oxide Sulphide, $C_3OS$. Calculations of Normal Modes and Valence Force Constants**, *J. Mol. Struct.* **52**, 157–162 (1979).

[45] D. SÜLZLE, J. K. TERLOUW, AND H. SCHWARZ, **Experimental Evidence for the Existence of Neutral and Ionized Thioxoethylenenone in the Gas Phase**, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 628–630 (1990).

[46] D. SÜLZLE AND H. SCHWARZ, **Experimental Evidence for the Existence of Polycarbon Oxide Sulfides $OC_nS$ ($n = 3 - 5$) in the Gas Phase**, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 48–51 (1991).

[47] G. MAIER, J. SCHROT, AND H. P. REISENAUER, **$C_5OS$ (5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on) – Darstellung und spektroskopische Eigenschaften**, *Chem. Ber.* **124**, 2613–2616 (1991).

[48] G. MAIER, J. SCHROT, H. P. REISENAUER UND R. JANOSCHEK, **$C_4OS$ (4-Thioxo-1,2,3-butatrien-1-on), $C_4S_2$ (1,2,3-Butatrien-1,4-dithion) und $C_3S$ (3-Thioxo-1,2-propadienyliden) – Darstellung und spektroskopische Eigenschaften**, *Chem. Ber.* **124**, 2617–2622 (1991).

[49] G. MAIER, H. P. REISENAUER UND R. RUPPEL, **2-Thioxoethen-1-on (O=C=C=S)**, *Angew. Chem.* **109**, 1972–1973 (1997).

[50] J. SCHROT, **Neue Sulfide des Kohlenstoffs**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1992).

[51] B. LEE AND S. LEE, **Density Functional Study of $OC_nS$ ($n = 2 - 6$)**, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 171–176 (1998).

[52] M. WINNEWISSER, E. W. PEAU, K. YAMADA, AND J. J. CHRISTIANSEN, **Analysis of**

**the Microwave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulfide, O=C=C=C=S, in Highly Excited Bending States**, *Z. Naturforsch.* **36a**, 819–830 (1981).

[53] M. Winnewisser and E. W. Peau, **The Vibrational Energy Manifold of the Lowest Lying Bending Mode of Tricarbon Oxide Sulfide, O=C=C=C=S, as Determined by Relative Intensity Measurements**, *Chem. Phys.* **71**, 377–387 (1982).

[54] M. Winnewisser and E. W. Peau, **The Structure of Tricarbon Oxide Sulfide, O=C=C=C=S, as a Function of the Vibrational Quantum Number $v_7$, Determined by the Isotopic Substitution Method**, *Acta Phys. Hung.* **55**, 33–44 (1984).

[55] M. Winnewisser and F. Holland, **Millimeter Wave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulfide, OCCCS**, *Astron. Astrophys.* **157**, 19–22 (1986).

[56] H. Bock, R. Dammel, and D. Jaculi, **Gas-Phase Reactions. O=C=C=C=S: Synthesis and PE Spectrum**, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7844–7846 (1986).

[57] F. Holland, M. Winnewisser, and J. W. C. Johns, **The Far-Infrared Spectrum of OCCCS: High-Resolution Fourier-Transform Measurements**, *Can. J. Phys.* **68**, 435–448 (1990).

[58] F. Holland and M. Winnewisser, **The Mid-Infrared Spectrum of OCCCS: High-Resolution Fourier-Transform Measurements**, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 45–72 (1991).

[59] V. Wagener, M. Winnewisser, and M. Bellini, **The Low-Lying Bending Vibration System $\nu_7$ of OCCCS Observed at Doppler-Limited Resolution**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 425–438 (1996).

[60] F. Holland, **Hochauflösende Fourier-Transform-Spektroskopie an einigen für die Astrophysik interessanten Molekülen mit kumulierten Doppelbindungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1989).

[61] H. Lichau, **Millimeterwellenspektroskopie am Heterokumulen Trikohlenstoffoxidsulfid $C_3OS$**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).

[62] L. E. Snyder and D. Buhl, **Observation of Radio Emission from Interstellar Hydrogen Cyanide**, *Astrophys. J.* **163**, L47–L52 (1971).

[63] B. E. Turner, **Detection of Interstellar Cyanoacetylene**, *Astrophys. J.* **163**, L35–L39 (1971).

[64] L. W. Avery, N. W. Broten, J. M. MacLeod, T. Oka, and H. W. Kroto, **Detection of the Heavy Interstellar Molecule Cyanodiacetylene**, *Astrophys. J.* **205**, L173–L175 (1976).

[65] H. W. Kroto, C. Kirby, D. R. M. Walton, L. W. Avery, N. W. Broten, J. M. MacLeod, and T. Oka, **The Detection of Cyanohexatriyne, $H(C\equiv C)_3CN$, in Heiles' Cloud 2**, *Astrophys. J.* **219**, L133-L137 (1978).

[66] N. W. Broten, T. Oka, L. W. Avery, J. M. MacLeod, and H. W. Kroto, **The Detection of $HC_9N$ in Interstellar Space**, *Astrophys. J.* **223**, L105–L107 (1978).

[67] M. Iida, Y. Ohshima, and Y. Endo, **Laboratory Detection of $HC_9N$ Using a Fourier Transform Microwave Spectrometer**, *Astrophys. J.* **371**, L45–L46 (1991).

[68] M. B. Bell, P. A. Feldmann, S. Kwok, and H. E. Matthews, **Detection of $HC_{11}N$ in IRC+10°216**, *Nature* **295**, 389–391 (1982).

[69] M. B. Bell and H. E. Matthews, **Detection of $HC_{11}N$ in the Could Dust Cloud TMC-1**, *Astrophys. J.* **291**, L63–L65 (1985).

[70] M. J. Travers, M. C. McCarthy, P. Kalmus, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, **Laboratory Detection of the Linear Cyanopolyyne $HC_{11}N$**, *Astrophys. J.* **469**, L65–L68 (1996).

[71] M. B. BELL, P. A. FELDMANN, M. J. TRAVERS, M. C. MCCARTHY, C. A. GOTTLIEB, AND P. THADDEUS, **Detection of $HC_{11}N$ in the Cold Dust Cloud TMC-1**, *Astrophys. J.* **483**, L61–L64 (1997).

[72] B. E. TURNER, **On the Identifikation of U-Lines in the 3 mm Region of the Interstellar Spectrum**, *Astrophys. Lett.* **23**, 217–224 (1983).

[73] B. E. TURNER, **Observation of Unidentified Lines**, *Astrochemistry* **1987**, 205–216 (1987).

[74] H. E. MATTHEWS, J. M. MACLEOD, N. W. BROTEN, S. C. MADDEN, AND P. FRIBERG, **Observation of OCS and a Search for $C_3OS$ in the Interstellar Medium**, *Astrophys. J.* **315**, 646–653 (1987).

[75] H. WIELAND UND H. HESS, **Die Polymerisation der Knallsäure**, *Chem. Ber.* **42**, 1346–1363 (1909).

[76] W. BECK UND K. FELDL, **Die Struktur der Knallsäure HCNO**, *Angew. Chem.* **78**, 746 (1966).

[77] J. U. NEF, **Über das zweiwerthige Kohlenstoffatom**, *Liebigs Ann. Chem.* **280**, 303–328 (1893).

[78] C. GRUNDMANN, **The Chemistry of Nitrile Oxides**, *Fortschr. Chem. Forsch.* **7**, 62–127 (1966).

[79] L. PAULING AND S. B. HENDRICKS, **The Prediction of the Relative Stabilities of Isosteric Isomeric Ions and Molecules**, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 641–651 (1926).

[80] M. WINNEWISSER UND H. K. BODENSEH, **Mikrowellenspektrum, Struktur und *l*-Typ-Dublett-Aufspaltung der HCNO (Knallsäure)**, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1724–1737 (1967).

[81] J. KRAITCHMAN, **Determination of Molecular Structure from Microwave Spectroscopic Data**, *Am. J. Phys.* **21**, 17–24 (1953).

[82] H. K. BODENSEH AND M. WINNEWISSER, **Rotation-Vibration Interaction in the Microwave Spectrum of Fulminic Acid, HCNO**, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1966–1972 (1969).

[83] H. K. BODENSEH AND M. WINNEWISSER, **Microwave Spectrum, Structure and Rotation-Vibration Interaction of Deutero-Fulminic Acid, DCNO**, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1973–1979 (1969).

[84] M. WINNEWISSER AND B. P. WINNEWISSER, **Centrifugal Distortion Parameters of Fulminic Acid, HCNO, from the Millimeter-Wave Rotational Spectra**, *Z. Naturforsch.* **26a**, 128–131 (1971).

[85] M. WINNEWISSER AND B. P. WINNEWISSER, **Millimeter Wave Rotational Spectrum of HCNO in Vibrationally Excited States**, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 143–176 (1972).

[86] B. P. WINNEWISSER AND M. WINNEWISSER, **On the High Resolution Infrared Spectrum of HCNO**, *J. Mol. Spectrosc.* **29**, 505–507 (1969).

[87] B. P. WINNEWISSER, **High Resolution Infrared Spectrum of HCNO: Analysis of the Bands at 3300 $cm^{-1}$**, *J. Mol. Spectrosc.* **40**, 164–176 (1971).

[88] B. P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER, AND F. WINTHER, **The Bending-Rotation Spectrum of Fulminic Acid and Deuterofulminic Acid**, *J. Mol. Spectrosc.* **51**, 65–96 (1974).

[89] K. YAMADA, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **Vibration-Rotation Interaction in HCNO Caused by Accidental Resonances and Enhanced by the Quasilinearity of the Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **56**, 449–470 (1975).

[90] P. R. BUNKER, B. M. LANDSBERG, AND B. P. WINNEWISSER, **HCNO as Semirigid**

**Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 9–25 (1979).

[91] A. D. McLean, G. H. Loew, and D. S. Berkowitz, **Structures and Spectra of the Isomers HNCO, HOCN, HONC, and HCNO from *ab initio* Quantum Mechanical Calculations**, *J. Mol. Spectrosc.* **64**, 184–198 (1977).

[92] D. Poppinger, L. Radom, and J. A. Pople, **A Theoretical Study of the CHNO Isomers**, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7806–7816 (1977).

[93] L. Farnell, R. H. Nobes, and L. Radom, **A Theoretial Consideration of the Quasi-bent Nature of the HCNO Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 271–280 (1982).

[94] J. H. Teles, **Matrixspektroskopische Untersuchungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1988).

[95] M. T. Nguyen, K. Pierloot, and L. G. Vanquickenborne, **Fulminic Acid (HCNO): Bent Versus Linear Equilibrium Structure?**, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 83–87 (1991).

[96] A. P. Rendell, T. J. Lee, and R. Lindh, **Quantum Chemistry on Parallel Computer Architectures: *coupled cluster* Theory Applied to the Bending Potential of Fulminic Acid**, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 84–94 (1992).

[97] J. Koput, B. P. Winnewisser, and M. Winnewisser, **An *ab initio* Study on the Equilibrium Structure and HCN Bending Potential Energy Function of Fulminic Acid**, *Chem. Phys. Lett.* **255**, 357–362 (1996).

[98] H. Wieland, **Über die Einwirkung der Halogene auf Knallquecksilber**, *Chem. Ber.* **42**, 4192–4199 (1909).

[99] G. Zinner und H. Günther, **Aliphatische Nitriloxyde [1]**, *Angew. Chem.* **76**, 440 (1964).

[100] C. Grundmann, **Dicyan-di-*N*-oxyd**, *Angew. Chem.* **75**, 450 (1963).

[101] C. Grundmann, V. Mini, J. M. Dean, und H.-D. Frommeld, **Dicyan-di-*N*-oxyd**, *Liebigs Ann. Chem.* **687**, 191–214 (1965).

[102] C. Grundmann and H.-D. Frommeld, **Nitrile Oxides VIII. Cyanogen *N*-oxide**, *J. Org. Chem.* **31**, 4235–4237 (1966).

[103] P. Caldirola, M. De Amici, and C. De Micheli, **An Easy Synthesis of Dihyromuscimol**, *Tetrahedron Lett.* **27**, 4651–4652 (1986).

[104] M. De Amici, C. De Micheli, and V. Misani, **Nitrile Oxides in Medicinal Chemistry 2. Synthesis of the Two Enantiomers of Dihydromuscimol**, *Tetrahedron* **46**, 1975–1986 (1990).

[105] A. A. Hagedorn III, B. J. Miller, and J. O. Nagy, **Direct Synthesis of the Antitumor Agent Erythro-$\alpha$-amino-3-bromo-4,5-dihydroisoxazole-5-acetic acid**, *Tetrahedron Lett.* **21**, 229–230 (1980).

[106] P. A. Wade, M. K. Pillay, and S. M. Singh, **Cyanogen Chloride *N*-oxide Cycloadditions. A Simple, Short Route to AT-125**, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4563-4566 (1982).

[107] R. V. Stevens and R. P. Polniaszek, **Synthesis of Analogues of the Antitumor Antibiotic AT-125 (Acivicin)**, *Tetrahedron* **39**, 743–747 (1983).

[108] P. Caldirola, M. Ciancaglione, M. De Amici, and C. De Micheli, **Conversion of Isoxazolines to $\beta$-Hydroxy Esters. Synthesis of 2-Deoxy-D-Ribose**, *Tetrahedron Lett.* **27**, 4647–4650 (1986).

[109] J. C. Rohloff, J. Robinson III, and J. O. Gardner, **Bromonitrile Oxide [3+2] Cycloadditions in Water**, *Tetrahedron Lett.* **33**, 3113–3116 (1992).

[110] G. Maier und J. H. Teles, **Isolierung und Photoisomerisierung von einfach**

**substituierten Nitriloxiden**, *Angew. Chem.* **99**, 152–153 (1987).

[111] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Gas-phase Generation of the Unstable BrCNO Molecule and Its Stable Dibromofuroxan Dimer. HeI Photoelectron, Photoionization Mass Spectroscopy, Mid-Infrared, and *ab initio* Studies**, *J. Phys. Chem.* **99**, 6401–6409 (1995).

[112] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Cyanogen di-*N*-oxide (ONCCNO): Gas Phase Generation and a HeI Photoelectron, Photoionization Mass Spectroscopy, Midinfrared, and *ab initio* Study**, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8425–8430 (1995).

[113] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Gas-phase Generation and Spectroscopy of the Unstable NCCNO Molecule**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1901–1902 (1995).

[114] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Ground, Excited, and Ionic States of the NCCNO Molecule: A HeI Photoelectron, Infrared, Ultraviolett, and *ab initio* Investigation**, *J. Phys. Chem.* **100**, 16856–16863 (1996).

[115] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Unstable Chlornitrile Oxide, ClCNO, and Its Stable Ring Dimer: Generation, Spectroscopy, and Structure**, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4939–4947 (1998).

[116] B. GUO, T. PASINSZKI, N. P. C. WESTWOOD, AND P. F. BERNATH, **The High Resolution Infrared Spectroscopy of Cyanogen di-*N*-oxide (ONCCNO)**, *J. Chem. Phys.* **103**, 3335–3340 (1995).

[117] B. GUO, T. PASINSZKI, N. P. C. WESTWOOD, K. ZHANG, AND P. F. BERNATH, **High Resolution Infrared Spectroscopy of Cyanogen *N*-oxide, NCCNO**, *J. Chem. Phys.* **105**, 4457–4460 (1996).

[118] P. F. BERNATH, *persönliche Mitteilung* (1997).

[119] N. P. C. WESTWOOD, *persönliche Mitteilung* (1997).

[120] T. BRUPBACHER, R. K. BOHN, W. JÄGER, M. C. L. GERRY, T. PASINSKI, AND N. P. C. WESTWOOD, **Microwave Spectrum and Geometrie of Cyanogen *N*-oxide, NCCNO**, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 316–322 (1997).

[121] C. W. GILLIES, *persönliche Mitteilung* (1997).