Kapitel 12

Theoretische Untersuchungen zur Quasilinearität

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln eingehend dargelegt wurde, daß es sich sowohl beim Bromfulminat BrCNO als auch beim Chlorfulminat ClCNO jeweils um hochgradig quasilineare Moleküle mit einer extrem anharmonischen XCN-Knickschwingung handelt, wohingegen Cyanofulminat NCCNO ein im wesentlichen lineares Molekül mit einer nur noch leicht anharmonischen CCN-Knickschwingung ist, soll im letzten Kapitel der vorliegenden Dissertation nunmehr noch kurz auf den chemischen Hintergrund der Quasilinearität eingegangen werden.

Hierzu sollen zunächst sämtliche empirischen Befunde zusammengestellt und nochmals näher ausgearbeitet werden. In den darauffolgenden Abschnitten werden dann die Ergebnisse einiger *ab initio* -Berechnungen zunächst in Hinblick auf das Stammolekül HCNO, später dann auch in Hinblick auf substituierte Fulminate XCNO diskutiert.

12.1 Empirische Befunde

Wie bereits eingangs in Kapitel 1 dargelegt, wurde 1975 von Yamada und M. Winnewisser zur Quantifizierung von Quasilinearität ein vibratorischer Parameter γ definiert als Quotient des Termwerts des tiefsten Subzustands mit $|k| = 1$ der anharmonischen Knickschwingung durch den Termwert des tiefsten angeregten Subzustands mit $|k| = 0$ dieser Knickschwingung [1]. In der Terminologie eines linearen Moleküls ist also:

$$\gamma = \frac{E(\nu_t^1)}{E(2\nu_t^0)} , \tag{12.1}$$

und damit findet man wie in Abbildung 1.1 gezeigt für lineare Moleküle $\gamma = \frac{1}{2}$ und für gewinkelte Moleküle $\gamma \approx 0$. Um zu einer bequemeren Skalierung zu gelangen, führten die Autoren ferner einen vibratorischen Quasilinearitätsparameter γ_0 ein nach:

$$\gamma_0 = 1 - 4\gamma , \tag{12.2}$$

der sich zwischen -1 für lineare Moleküle und $+1$ für gewinkelte Moleküle bewegt.

Weiterhin wurde in Kapitel 8 im Zusammenhang mit der Abschätzung des Ursprungs ω_{t1} der Fundamentalbande, des Termwerts $E(\nu_t^1)$ des ersten angeregten Zustands einer formal zweidimensionalen Knickschwingung ein Vorfaktor f definiert gemäß:

$$f \;=\; \frac{\omega_{t1}\, q_{t1}}{B_0^2} \;\equiv\; \frac{E(\nu_t^1)\, q_{t1}}{B_0^2}\,, \tag{12.3}$$

wobei q_{t1} die l-Typ-Verdopplungskonstante im ersten angeregten Zustand dieser Knickschwingung bezeichnet und B_0 die Rotationskonstante im Schwingungsgrundzustand. Wie dort gezeigt, erhält man für den Fundamentalübergang einer tiefliegenden Knickschwingung in einem linearen Molekül $f = 2$, für den ersten b-Typ-Rotationsübergang in einem gewinkelten Molekül vom Typ des fast prolaten Kreisels hingegen $f \approx \frac{1}{2}$. Auf dieser Grundlage läßt sich nun ein weiterer Quasilinearitätsparameter f_0 definieren als:

$$f_0 \;=\; \frac{5}{3} - \frac{4}{3}\, f\,, \tag{12.4}$$

so daß f_0 wie γ_0 zwischen -1 für lineare Moleküle und $+1$ für gewinkelte Moleküle schwankt.

Schließlich soll hier noch ein rotatorischer Parameter λ als Quotient aus der l-Typ-Verdopplungskonstante q_{t3} im dritten angeregten Zustand einer formal zweidimensionalen Knickschwingung durch die l-Typ-Verdopplungskonstante q_{t1} im ersten angeregten Zustand der betreffenden Knickschwingung eingeführt werden:

$$\lambda \;=\; \frac{q_{t3}}{q_{t1}}\,, \tag{12.5}$$

womit man wie in Kapitel 6 angesprochen und zuerst in Abbildung 6.13 illustriert für lineare Moleküle $\lambda = 1$ erhält, für gewinkelte Moleküle hingegen $\lambda \approx \frac{1}{2}$. Zweckmäßigerweise wird auch hier ein rotatorischer Quasilinearitätsparameter λ_0 definiert, der mit

$$\lambda_0 \;=\; 3 - 4\,\lambda \tag{12.6}$$

wieder den Wert -1 für lineare Moleküle und den Wert $+1$ für gewinkelte Moleküle annimmt.

In Tabelle 12.1 sind nun die verschiedenen Parameter für eine Reihe von linearen, quasilinearen sowie gewinkelten Kettenmolekülen gegenübergestellt, wobei die fraglichen Knickschwingungen

Tabelle 12.1 Quasilinearitätsparameter für lineare, quasilineare und gewinkelte Kettenmoleküle.

	γ	γ_0	f	f_0	λ	λ_0	Quelle
O**CCC**S	0.503 68	-1.014 72	2.038 49	-1.051 32	1.010 53	-1.042 13	[2]
N**CCN**O	0.484 74	-0.938 96	1.959 86	-0.946 48	0.935 35	-0.741 41	diese Arbeit
HCNO	0.414 35	-0.657 41	1.771 95	-0.695 93	0.782 11	-0.128 45	[3,4]
O**CCC**O	0.300 75	-0.202 99	1.307 34	-0.076 45	0.638 86	0.444 58	[5]
^{79}**BrCN**O	0.159 41	0.362 36	0.875 48	0.499 36	0.552 78	0.788 86	diese Arbeit
^{35}**ClCN**O	0.145 96	0.416 14	0.840 95	0.545 40	0.543 62	0.825 50	diese Arbeit
HNCS	0.074 61	0.701 54	0.717 50	0.710 00	0.391 57	1.443 72	[6]
HNCO	0.038 73	0.845 08	0.598 79	0.868 28	0.454 85	1.180 60	[6]
HNNN	0.015 67	0.937 31	0.530 22	0.959 71	0.361 *	1.552 *	[7,8]

* Zufällige Resonanz. Siehe Text.

jeweils durch Fettdruck hervorgehoben sind. Neben den schon oben angesprochenen Fulminaten NCCNO, HCNO, BrCNO und ClCNO sind hier zusätzlich auch die Heterokumulene OC_3S und

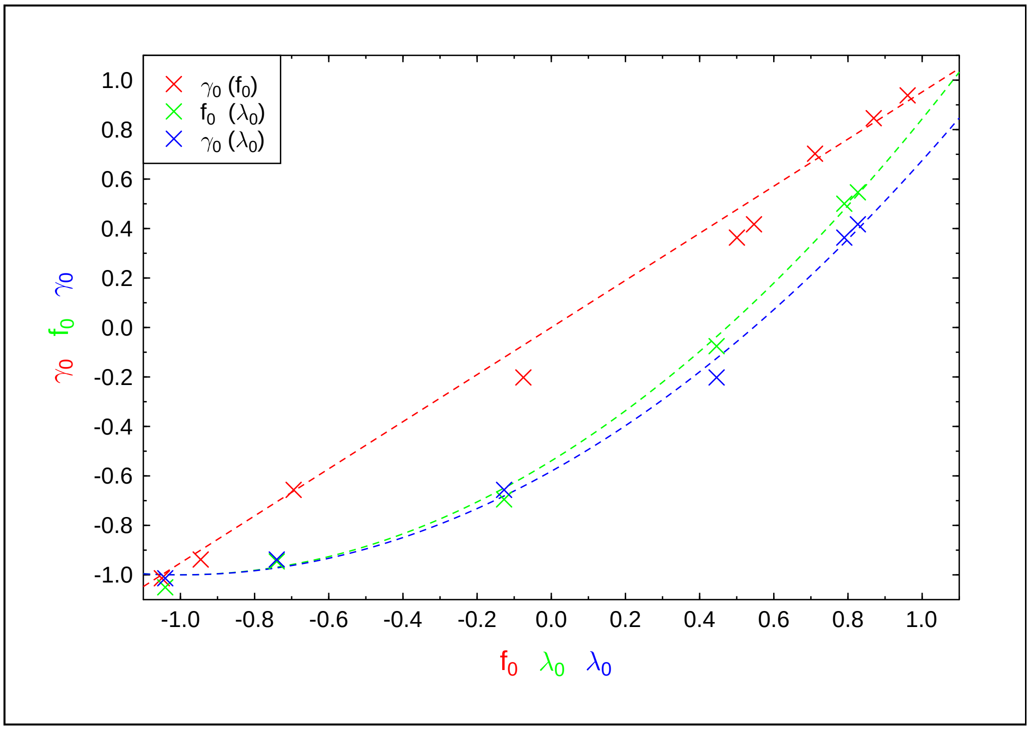

Abbildung 12.1 Zusammenhang zwischen den Quasilinearitätsparametern γ_0, f_0 und λ_0. Die drei gestrichelten Linien repräsentieren das jeweils angepaßte Polynom.

OC_3O sowie die Imine HNCS, HNCO und HNNN berücksichtigt.

Anhand von Tabelle 12.1 läßt sich tatsächlich wie erhofft ein weitgehend paralleler Gang der Quasilinearitätsparameter γ_0, f_0 und λ_0 feststellen, einzig für die im wesentlichen gewinkelten Moleküle HNCS und HNCO sowie für das regulär gewinkelte Molekül HNNN zeigt λ_0 ein abweichendes Verhalten. Im letztgenannten Fall mag diese Abweichung im wesentlichen der starken Störung der höheren Subzustände durch zufällige Resonanzen zuzuschreiben sein[1], in der Terminologie eines gewinkelten Moleküls insbesondere der Störung der $k_a = 1$ -Subzustände des ersten angeregten Zustands der HNN-Knickschwingung ν_3, die in der Terminologie eines linearen Moleküls den Subzuständen $\left(3\nu_4^1\right)^{1e/f}$ entsprechen. In den beiden erstgenannten Fällen tritt jedoch ein prinzipielles Problem zu Tage: Geht man von einem regulär gewinkelten Molekül, von einer hohen Barriere zur Linearität aus und erniedrigt diese Barriere sukzessive, so gilt für die Aufspaltung der $|k| = 1$ -Niveaus zunächst weiterhin in guter Näherung Gleichung (3.106). Indem die effektive Geometrie des Moleküls jetzt aber mit zunehmender Anregung der Knickschwingung immer linearer wird, wird mit zunehmender Anregung der Knickschwingung auch die Aufspaltung der $|k| = 1$ -Niveaus kleiner. Folglich wird der Parameter λ bei einer mäßigen Barriere zur Linearität deutlich kleiner als $\frac{1}{2}$, und λ_0 entsprechend erheblich größer als $+1$. Dieser Trend kehrt sich erst bei kleineren Barrieren zur Linearität um, wenn Gleichung (3.106) in Gleichung (3.109) übergeht. Anders als γ_0 und f_0 ist λ_0 also keine monotone Funktion der Barriere zur Linearität, und mithin eignet sich λ_0 nur für regulär lineare bis hochgradig quasilineare Moleküle, nicht aber für im wesentlichen gewinkelte Moleküle.

Die wechselseitige Abhängigkeit der verschiedenen Quasilinearitäsparameter ist graphisch in Abbildung 12.1 dargestellt. Demnach entsprechen die Werte für γ_0 nahezu denjenigen für f_0,

[1]In diesem Zusammenhang sei hier auf Abbildung 3.2 verwiesen.

und quantitativ erhält man:

$$\gamma_0 \;=\; 0.952\,(32) \cdot f_0 \,. \tag{12.7}$$

Demhingegen hängt f_0 für regulär lineare bis hochgradig quasilineare Moleküle näherungsweise quadratisch von λ_0 ab:

$$f_0 \;=\; -1 + 0.4608\,(76) \cdot (\lambda_0 + 1)^2 \;, \tag{12.8}$$

und für den Zusammenhang von γ_0 mit f_0 findet man entsprechend:

$$\gamma_0 \;=\; -1 + 0.4188\,(82) \cdot (\lambda_0 + 1)^2 \;. \tag{12.9}$$

Die Standardabweichung σ liegt für die erste Gleichung bei 0.07, für die zweite und die dritte Gleichung sogar nur bei 0.04. Nimmt man im wesentlichen gewinkelte Moleküle aus, so ermöglichen also die beiden letztgenannten Gleichungen insbesondere, aus dem rotatorischen Quasilinearitätsparameter λ_0 zu zuverlässigen Abschätzungen für den Quasilinearitätsparameter f_0 und den vibratorischen Quasilinearitätsparameter γ_0 zu gelangen. Das aber bedeutet in der Terminologie eines linearen Moleküls nichts anderes, als daß sich nunmehr aus der alleinigen Kenntnis des reinen Rotationsspektrums eines quasilinearen Moleküls ein zuverlässiger Termwert sowohl für die Subzustände $\left(\nu_t^1\right)^{1e/f}$ als auch für den Subzustand $\left(2\nu_t^0\right)^{0e}$ der anharmonischen Knickschwingung ableiten läßt[2], ohne daß hierfür relative Intensitäten mit allen daraus erwachsenden Problemen herangezogen werden müßten.

Betrachtet man die einzelnen Moleküle in Tabelle 12.1 etwas genauer, so fällt auf, daß die aufgeführten Imine HNY, bei denen die anharmonische Knickschwingung um ein zentrales Stickstoff-Atom erfolgt, allesamt „gewinkelter" sind als die Heterokumulene OCCY und die Fulminate XCNO, bei denen die anharmonische Knickschwingung um ein zentrales Kohlenstoff-Atom erfolgt. Offenbar ist also die effektive Barriere zur Linearität für eine Knickschwingung um ein zentrales Stickstoff-Atom tendenziell deutlich höher als die effektive Barriere zur Linearität für eine Knickschwingung um ein zentrales Kohlenstoff-Atom[3]. Ferner erhöht sich diese Barriere bei den Fulminaten XCNO in der Reihenfolge NC $\ll$ H $\ll$ Br $<$ Cl, und Entsprechendes gilt für die Heterokumulene OCCY und die Imine HNY in der Reihenfolge CS $\ll$ CO $\ll$ NN. Diese Reihenfolgen spiegeln nun aber ganz offensichtlich die π-Donor/π-Akzeptor-Eigenschaften der einzelnen Substituenten wider.

Für die folgenden bindungstheoretischen Betrachtungen ist nun jeweils nicht mehr von der effektiven Barriere zur Linearität im Grundzustand der anderen Normalschwingungen auszugehen, in der noch kleine Beiträge der Grundschwingungsenergien enthalten sind, sondern vielmehr von der geringfügig abweichenden Barriere zur Linearität im Gleichgewichtszustand der anderen Normalschwingungen. Diese Barriere ist nun aber nach der Eingangsvoraussetzung in Kapitel 1 nichts anderes als die Barriere zur Linearität des gesamten Moleküls auf der jeweiligen Energiehyperfläche.

Als Einstieg in die weitere Diskussion sei hier auf eine 1960 von BENT aufgestellte Regel verwiesen, nach der elektronegative Substituenten im VB-Modell bevorzugt über Hybridorbitale

[2] Einschränkend sei angemerkt, daß sich sicherlich auch „pathologische" Fälle finden lassen werden, in denen Gleichung (12.8) und (12.9) etwa aufgrund sehr ausgeprägt nichtstarren Verhaltens nur schlecht erfüllt sind.

[3] Strenggenommen gehen in die Quasilinearitätsparameter neben den unterschiedlichen Barrieren zur Linearität auch die unterschiedlichen reduzierten Massen ein, die Gültigkeit obiger Aussagen bleibt davon aber unbeschadet.

mit hohem p-Charakter gebunden werden, elektropositive Substituenten hingegen bevorzugt über Hybridorbitale mit hohem s-Charakter [9]. Diese zunächst rein empirisch abgeleitete Regel läßt sich nach einer kurz darauf erschienenen Arbeit von Hinze und Jaffé so verstehen, daß mit zunehmendem s-Charakter die effektive Elektronegativität eines Hybridorbitals deutlich ansteigt [10]. Insbesondere folgt aus der Regel von Bent, daß ein freies Elektronenpaar bevorzugt ein Orbital mit hohem s-Charakter besetzen sollte. Dieses Konzept läßt sich scheinbar auch auf ausgedehnte π-Elektronen-Systeme übertragen: Je höher das Gewicht derjenigen Resonanzsstrukturen ist, in denen ein p-Orbital von einem freien Elektronenpaar besetzt ist, je höher also die π-Elektronen-Dichte in einem p-Orbital ist, desto ungünstiger wird die planare Anordnung gegenüber einer nichtplanaren Anordnung, in der das betreffende p-Orbital zu einem Hybridorbital mit merklichem s-Charakter wird.

Auf der Grundlage dieser Erweiterung der Bentschen Regel lassen sich nunmehr die oben beschriebenen experimentellen Befunde dergestalt interpretieren, daß die Barriere zur Linearität von der π-Elektronen-Dichte am Zentralatom der anharmonischen Knickschwingung abhängt: Ist das Zentralatom in der linearen Anordnung von bis zu zwei π-Elektronen umgeben, so stellt die lineare Anordnung ein Potentialminimum dar. Je deutlicher die π-Elektronen-Dichte in der linearen Anordnung den Wert von zwei übersteigt, desto günstiger wird eine zunehmend gewinkelte Anordnung, in der eines der beiden p-Orbitale in ein Hybridorbital mit zunehmendem s-Charakter übergeht, desto höher wird die Barriere zur Linearität. Ist das Zentralatom in der linearen Anordnung schließlich von drei π-Elektronen umgeben, so stellt die lineare Anordnung ein ausgeprägtes Potentialmaximum dar. Dieses Modell erklärt unmittelbar, warum die Imine HNY tendenziell „gewinkelter“ sind als die Heterokumulene OCCY und die Fulminate XCNO, und es erklärt gleichzeitig auch den Einfluß der Substituenten am Zentralatom.

12.2 Das Stammsystem HCNO

Um das soeben vorgestellte Modell zu verifizieren, wurden mit dem ursprünglich von Pople und Mitarbeitern entwickelten Programm Gaussian94[4] eine Reihe von *ab initio* -Berechnungen zu den vier isoelektronischen Molekülen HNNN, HNCO, HCNO und HCCF durchgeführt und ausgewertet. Besondere Bedeutung kam hierbei der Frage zu, ob die Barriere zur Linearität für die Knallsäure HCNO, die Barriere zur Linearität im HCN-Knickschwingungspotential tatsächlich auf eine deutlich erhöhte π-Elektronen-Dichte am Kohlenstoff-Atom zurückzuführen ist. Konkret wurde zunächst für jedes der vier genannten Moleküle eine lineare Geometrie optimiert und die Ladungsverteilung insbesondere in Hinblick auf die π-Elektronen-Dichte untersucht. Weiterhin wurde eine gewinkelte Geometrie optimiert, also die Gleichgewichts-Geometrie bestimmt, und die resultierende Barriere zur Linearität ermittelt. Im Fall des Fluoracetylens HCCF, für das die Gleichgewichts-Geometrie eine lineare Geometrie ist, wurde zu Vergleichszwecken eine gewinkelte Geometrie dergestalt bestimmt, daß der HCC-Winkel auf demjenigen Wert festgehalten wurde, der für den HCN-Winkel in der Knallsäure HCNO gefunden wurde.

Um möglichst genaue Geometrien und Barrieren zur Linearität zu erhalten, wäre sicherlich das CCSD(T)-Verfahren mit einem hinreichend großen Basissatz am geeignetsten gewesen [11, 12], aus praktischen Erwägungen wurde hier jedoch dem etwas ungenaueren QCISD(T)-Verfahren der Vorzug gegeben. Dieses ist zwar wie bereits in Kapitel 2 angedeutet in der theoretischen

[4] Gaussian94, Revision D

Formulierung nur geringfügig vereinfacht, hat sich jedoch bei ersten Testrechnungen mit dem Programm Gaussian94 als deutlich effizienter erwiesen. Dieser Umstand läßt sich nun wie folgt verstehen: Bei beiden Verfahren wird zunächst eine iterative Prozedur, eine CCSD- oder QCISD-Berechnung ausgeführt, in der ausgehend von unabhängigen Einfach- und Zweifach-Anregungen auch höhere, zusammengesetzte Anregungen berücksichtigt werden. Anschließend werden die Beiträge unabhängiger Dreifach-Anregungen durch Störungsrechnung erfaßt. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Verfahren besteht nun darin, daß in einer QCISD-Berechnung im Gegensatz zu einer CCSD-Berechnung keine zusammengesetzten Dreifach-Anregungen berücksichtigt werden. Da aber die Integrale von Dreifach-Anregungen grundsätzlich in Auslagerungsdateien abgelegt werden [13], erfordert die iterative Prozedur beim CCSD(T)-Verfahren erheblich mehr Schreib/Lese-Vorgänge als die iterative Prozedur beim QCISD(T)-Verfahren, wodurch das QCISD(T)-Verfahren auch insgesamt merklich schneller war. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem korrelationskonsistenten Basissatz cc-pVTZ ausgeführt, wobei immer auch die Elektronenkorrelation der Rumpfelektronen berücksichtigt wurde.

Zur Untersuchung der gesamten Elektronen-Dichte sowie in der linearen Geometrie zusätzlich insbesondere der π-Elektronen-Dichte wurde jeweils eine Populationsanalyse nach dem NPA-Verfahren (von engl. *Natural Population Analysis*) in der Formulierung Reed, Weinstock und Weinhold [14] durchgeführt, bei der die Molekülorbitale formal in die natürlichen Atomorbitale zerlegt und jedem dieser Atomorbitale eine individuelle Besetzung, eine individuelle Elektronen-Dichte zugeordnet wird. Hierzu konnte jedoch nicht von den QCISD(T)-Wellenfunktionen ausgegangen werden, da für das QCISD(T)-Verfahren keine analytischen Gradienten zur Verfügung stehen [13]. Stattdessen wurde mit den auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau bestimmten Geometrien jeweils eine Populationsanalyse auf MP2/cc-pVTZ -Niveau vorgenommen. Von den verschiedenen Verfahren, für die analytische Gradienten formuliert wurden, wurde das MP2-Verfahren deswegen ausgewählt, weil es bei hinreichend großen Basissätzen in aller Regel „zufällig“ sehr ähnliche Geometrien liefert wie das QCISD(T)-Verfahren oder das CCSD(T)-Verfahren, wohingegen das MP3-Verfahren und andere Verfahren zumeist zu deutlich abweichenden Geometrien führen [11]. Hinsichtlich der Fulminate XCNO im allgemeinen und der Knallsäure HCNO im besonderen hat das MP2-Verfahren zudem den Vorteil, daß die Barriere zur Linearität gegenüber dem QCISD(T)-Verfahren oder dem CCSD(T)-Verfahren etwas überbestimmt wird, wohingegen die Barriere vor allem mit dem HF-Verfahren, aber auch mit dem MP3-Verfahren, dem MP4SDQ-Verfahren oder dem QCISD-Verfahren erheblich unterbestimmt wird [12, 15–17].

Die für die einzelnen Moleküle erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 12.2 bis 12.5 zusammengefaßt. In sämtlichen Abbildungen sind die Atomrümpfe von Kohlenstoff-Atomen türkis, die Atomrümpfe von Stickstoff-Atomen blau und die Atomrümpfe von Sauerstoff-Atomen rot dargestellt. In schwarz sind jeweils die gesamten Elektronen-Dichten an den einzelnen Atomen angegeben, in rot für die lineare Geometrie zusätzlich die π-Elektronen-Dichten an den einzelnen Atomen. Jeweils auf der rechten Seite ist neben den auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau bestimmten Geometrien immer auch die auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau berechnete Barriere zur Linearität angegeben. In Tabelle 12.2 sind diese Barrieren den unter Beibehaltung der Geometrie auf MP2/cc-pVTZ -Niveau berechneten Barrieren gegenübergestellt. Die relative Abfolge der Barrieren zur Linearität ist auf beiden Niveaus weitestgehend vergleichbar und entspricht vollauf den experimentellen Befunden aus dem vorangegangenen Abschnitt.

Für die Stickstoffwasserstoffsäure HNNN findet man auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau eine sehr

Tabelle 12.2 Berechnete Barrieren zur Linearität für einige Kettenmoleküle.

		QCISD(T)	MP2 *
Stickstoffwasserstoffsäure	HNNN	9193.7 cm^{-1}	7579.7 cm^{-1}
Isocyansäure	HNCO	1743.4 cm^{-1}	1575.2 cm^{-1}
Knallsäure	HCNO	47.8 cm^{-1}	157.9 cm^{-1}
Fluoracetylen	HCCF **	−525.1 cm^{-1}	−544.2 cm^{-1}

* Berechnet mit den auf QCISD(T)-Niveau erhaltenen Geometrien. Siehe Text.
** HCC-Winkel auf 157.98° festgehalten. Siehe Text.

hohe Barriere zur Linearität von 9190 cm^{-1}, und tatsächlich ist in der linearen Geometrie die π-Elektronen-Dichte am relevanten Stickstoff-Atom mit 3.085 sogar deutlich höher als drei. Betrachtet man die Isocyansäure HNCO, so ist in der linearen Geometrie die π-Elektronen-Dichte am Stickstoff-Atom mit 3.051 etwas geringer als im Fall der Stickstoffwasserstoffsäure, und entsprechend findet man auch eine niedrigere Barriere zur Linearität. Etwas nachdenklich sollte schon hier allerdings stimmen, daß die Barriere bereits nur noch 1740 cm^{-1} beträgt, obwohl die π-Elektronen-Dichte am Stickstoff-Atom immer noch merklich höher als drei ist.

Für das Kohlenstoff-Atom in der Knallsäure HCNO, für die auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau eine Barriere zur Linearität von rund 50 cm^{-1} erhalten wurde, findet man in der linearen Geometrie zunächst erwartungsgemäß eine π-Elektronen-Dichte von etwas über zwei, genauer eine π-Elektronen-Dichte von 2.067. Andererseits findet man jedoch für das relevante Kohlenstoff-Atom im Fluoracetylen HCCF, einem linearen Molekül mit einem recht ausgeprägten Potentialminimum in der linearen Geometrie, sogar eine deutlich höhere π-Elektronen-Dichte von 2.129. Ganz offensichtlich kann also die kleine Barriere zur Linearität für die Knallsäure nicht einfach auf eine erhöhte π-Elektronen-Dichte am Kohlenstoff-Atom in der linearen Geometrie zurückgeführt werden.

Es zeigt sich nun, daß im vorangegangenen Abschnitt beim Übertragen der Bentschen Regel von freien Elektronenpaaren auf ausgedehnte π-Elektronen-Systeme ein entscheidender Fehler gemacht wurde: Stillschweigend wurde davon ausgegangen, daß die Verteilung der Elektronen beim Übergang von der planaren in eine nichtplanare Geometrie, beim Übergang von der linearen in eine gewinkelte Geometrie unverändert bleibt. Wie Abbildung 12.3 und 12.4 zu entnehmen, ist das zwar für das Fluoracetylen HCCF im wesentlichen der Fall, keineswegs jedoch für die Knallsäure HCNO, wo in signifikantem Umfang Elektronen-Dichte vom Sauerstoff-Atom zum Kohlenstoff-Atom verschoben wird.

Vor diesem Hintergrund ist es damit naheliegend, die Barriere zur Linearität für die Knallsäure HCNO in erster Linie der mit 3.332 recht hohen π-Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom in der linearen Geometrie zuzuschreiben. Formal kann man sich den Übergang von der linearen in die gewinkelte Geometrie dann so vorstellen, daß zuerst π-Elektronen-Dichte vom Sauerstoff-Atom zum Kohlenstoff-Atom übertragen wird und danach eines der beiden p-Orbitale des Kohlenstoff-Atoms in ein Hybridorbital mit merklichem s-Charakter übergeht.

Beim Fluoracetylen HCCF findet man am Fluor-Atom in der linearen Geometrie zwar eine noch erheblich höhere π-Elektronen-Dichte von 3.827, jedoch hat ein Fluor-Atom auch eine um eins höhere Kernladung als ein Sauerstoff-Atom, womit die $2p$-Orbitale eines Fluor-Atoms energetisch deutlich tiefer liegen als diejenigen eines Sauerstoff-Atoms. Entsprechend liegt auch wie

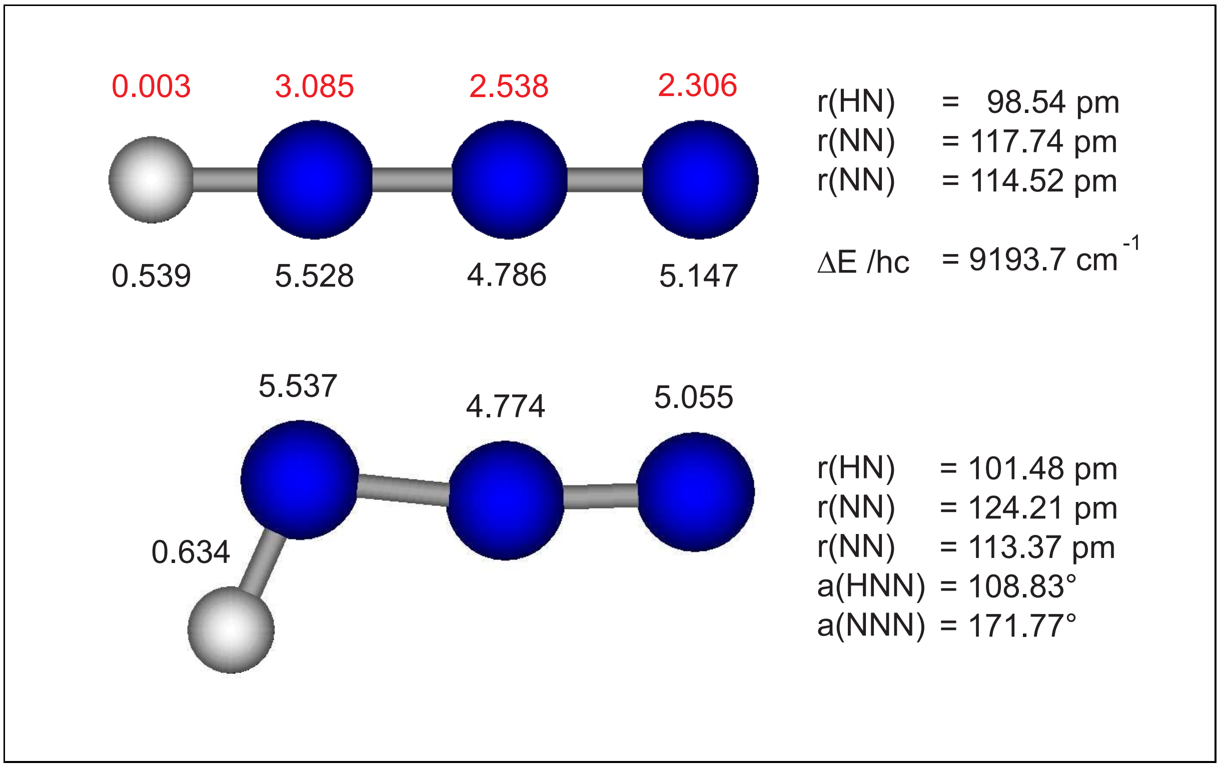

Abbildung 12.2 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HNNN auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*full*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π-Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

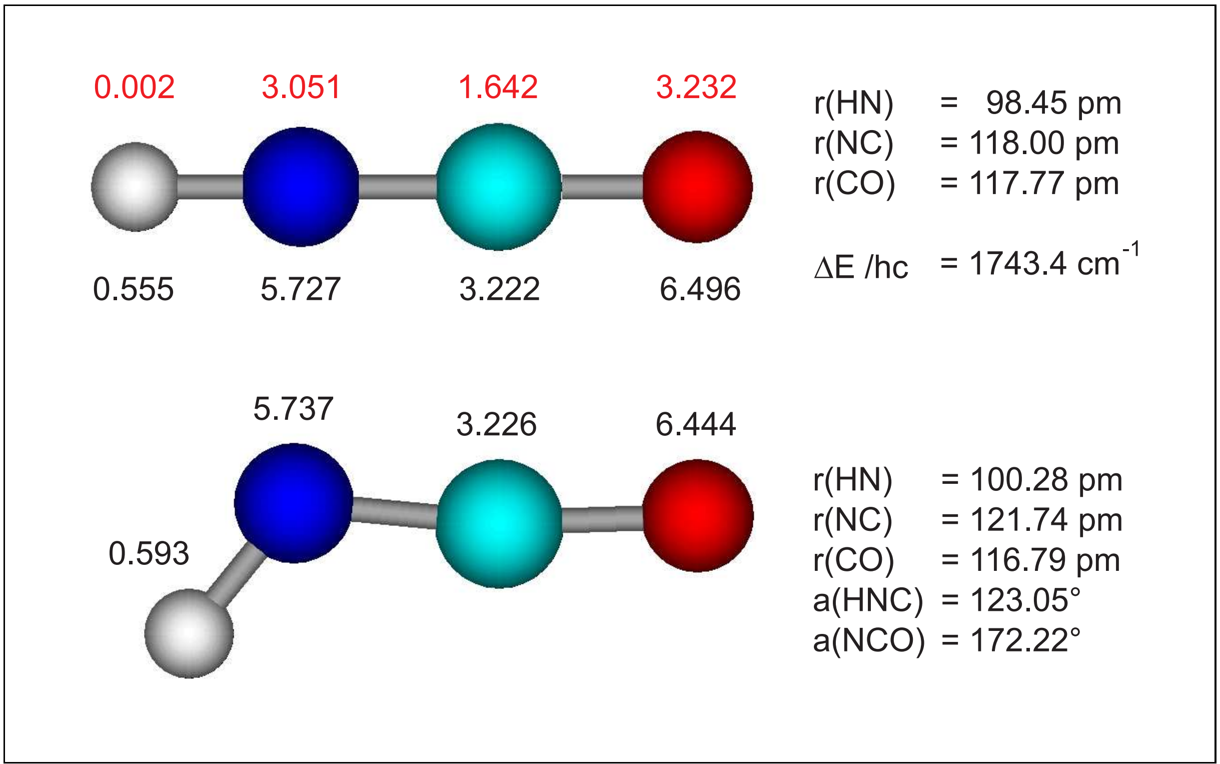

Abbildung 12.3 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HNCO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*full*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π-Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

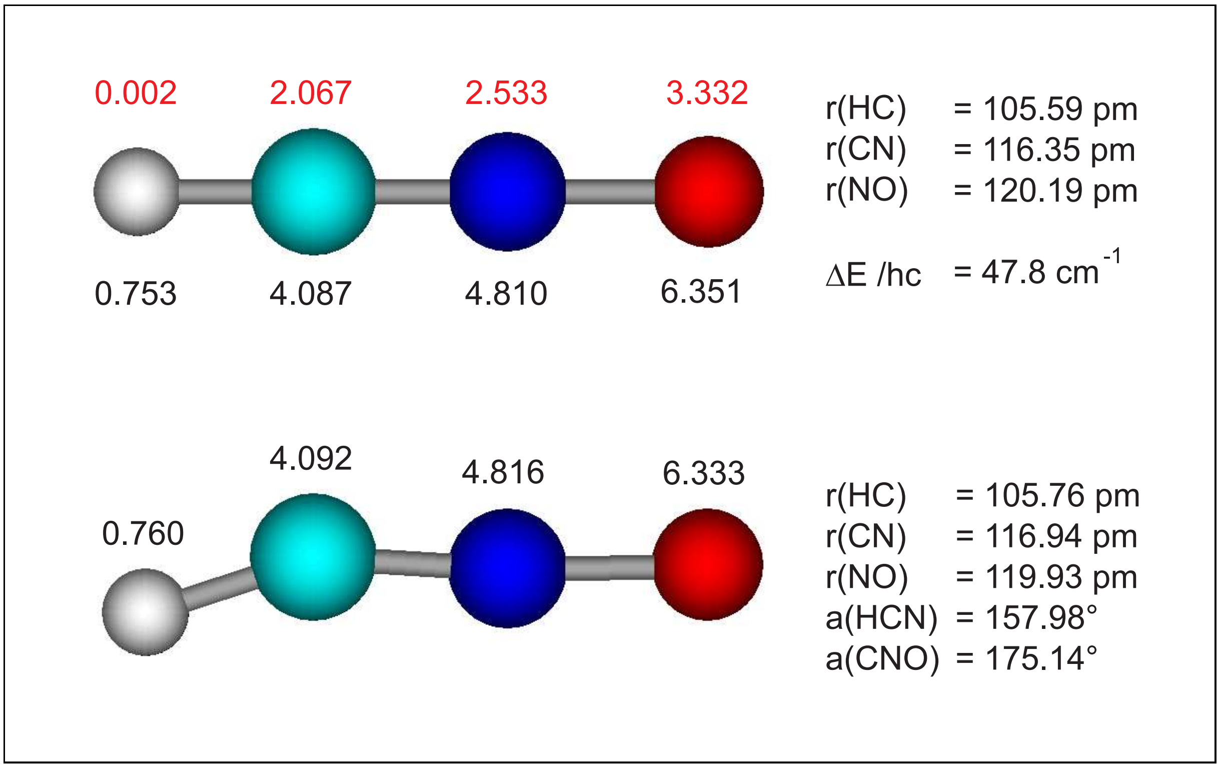

Abbildung 12.4 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*full*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π-Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

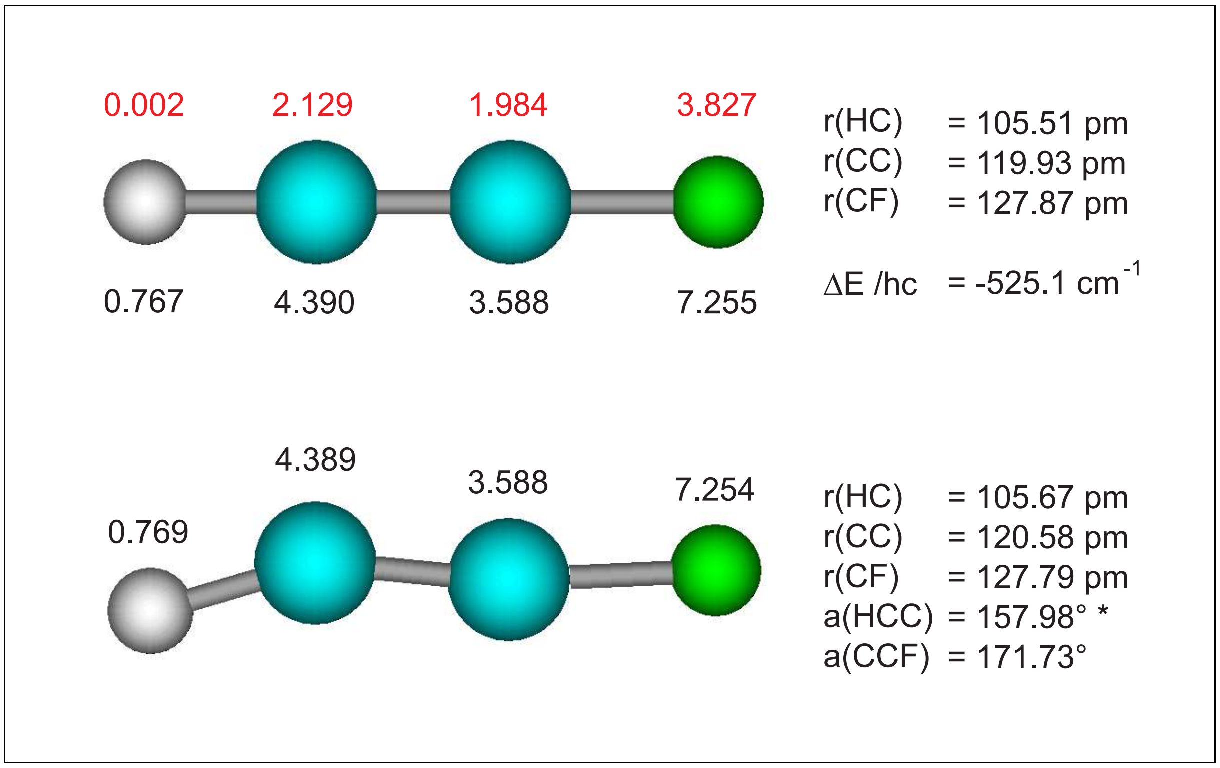

Abbildung 12.5 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HCCF auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*full*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π-Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

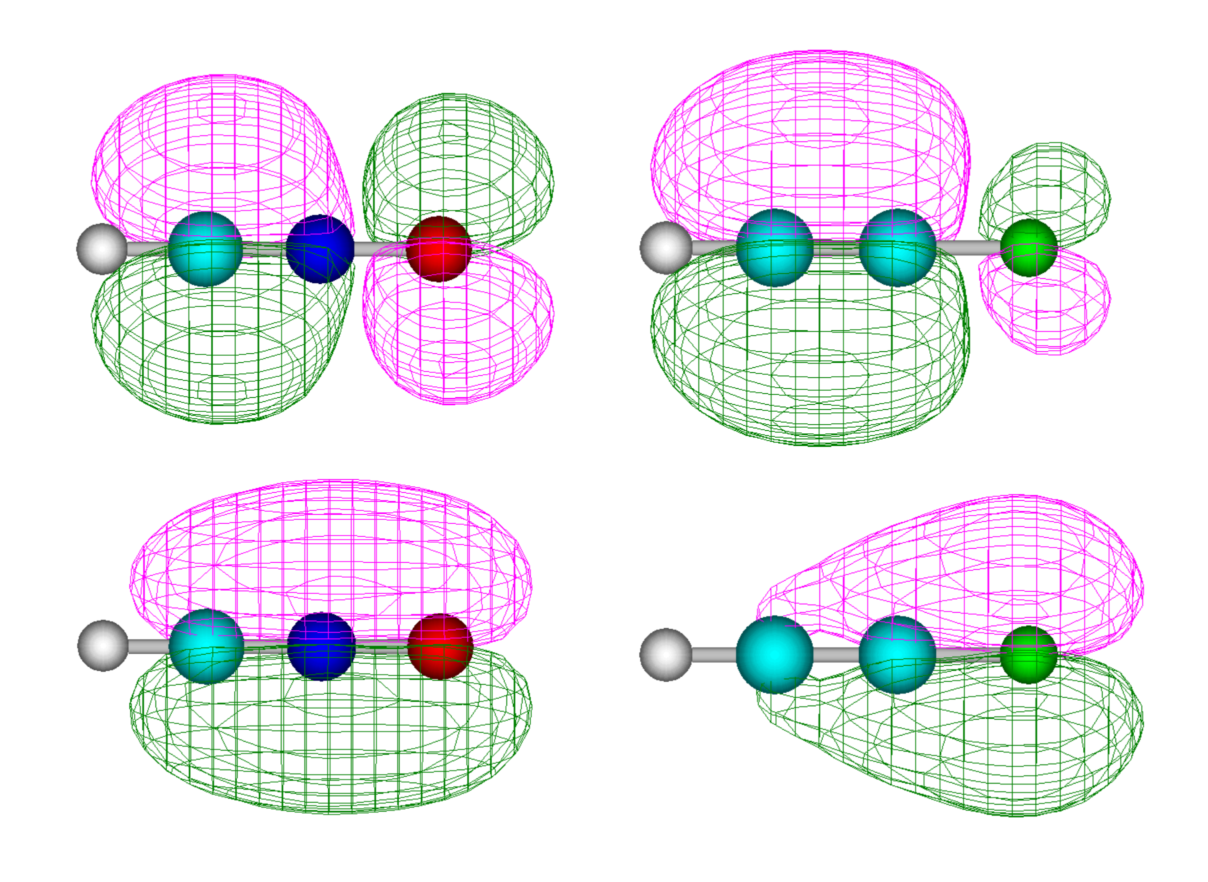

Abbildung 12.6 Besetzte π-Orbitale von HCNO (links) und HCCF (rechts). Jedes der gezeigten Molekülorbitale steht exemplarisch für ein zweifach entartetes Paar von π-Orbitalen.

in Abbildung 12.6 gezeigt beim Fluoracetylen HCCF anders als bei der Knallsäure HCNO kein gleichmäßig über alle drei Schweratome delokalisiertes π-Elektronen-System vor, sondern eher zwei getrennte π-Elektronen-Systeme, von denen eines an den beiden Kohlenstoff-Atomen, das andere hingegen am Fluor-Atom lokalisiert ist. Als Konsequenz daraus wird offensichtlich beim Fluoracetylen beim Übergang von der linearen in die gewinkelte Geometrie keine π-Elektronen-Dichte vom Fluor-Atom zum relevanten Kohlenstoff-Atom übertragen, und die π-Orbitale werden energetisch weniger stark abgesenkt.

12.3 Substituierte Systeme XCNO

Die im letzten Abschnitt erhaltenen Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß auch für substituierte Fulminate XCNO die Barriere zur Linearität maßgeblich durch die π-Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom bestimmt wird, daß also π-Donoren die Barriere zur Linearität erhöhen, weil sie die π-Elektronen-Dichte vor allem am Sauerstoff-Atom erhöhen, und daß entsprechend π-Akzeptoren die Barriere zur Linearität erniedrigen, weil sie die π-Elektronen-Dichte vor allem am Sauerstoff-Atom erniedrigen. Um dies zu überprüfen, wurden zunächst für das Fluorfulminat FCNO und das Cyanofulminat NCCNO, später auch für das Methylfulminat H_3CCNO und das Borylfulminat H_2BCNO einige weitere *ab initio* -Berechnungen durchgeführt. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt, wurde auch hier immer eine lineare Geometrie optimiert und jeweils die π-Elektronen-Dichte an den einzelnen Atomen bestimmt. Wo die lineare Geometrie

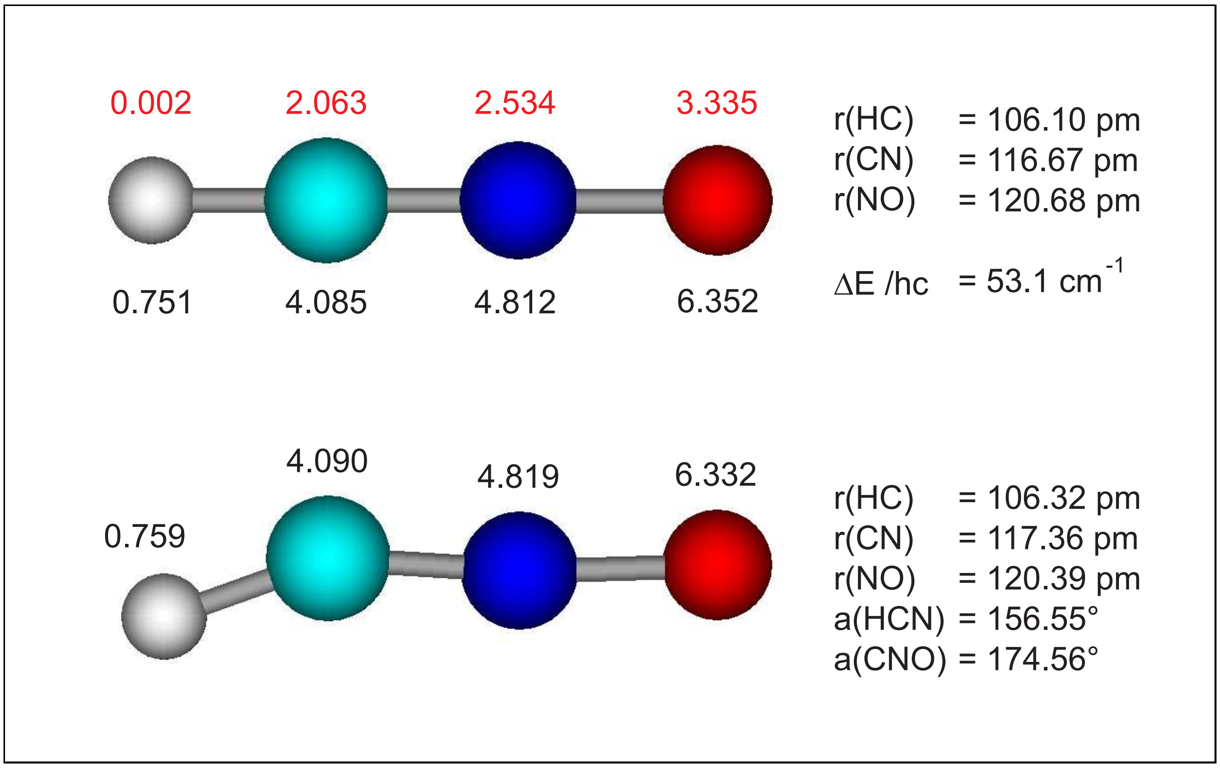

Abbildung 12.7 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*frozen core*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π-Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

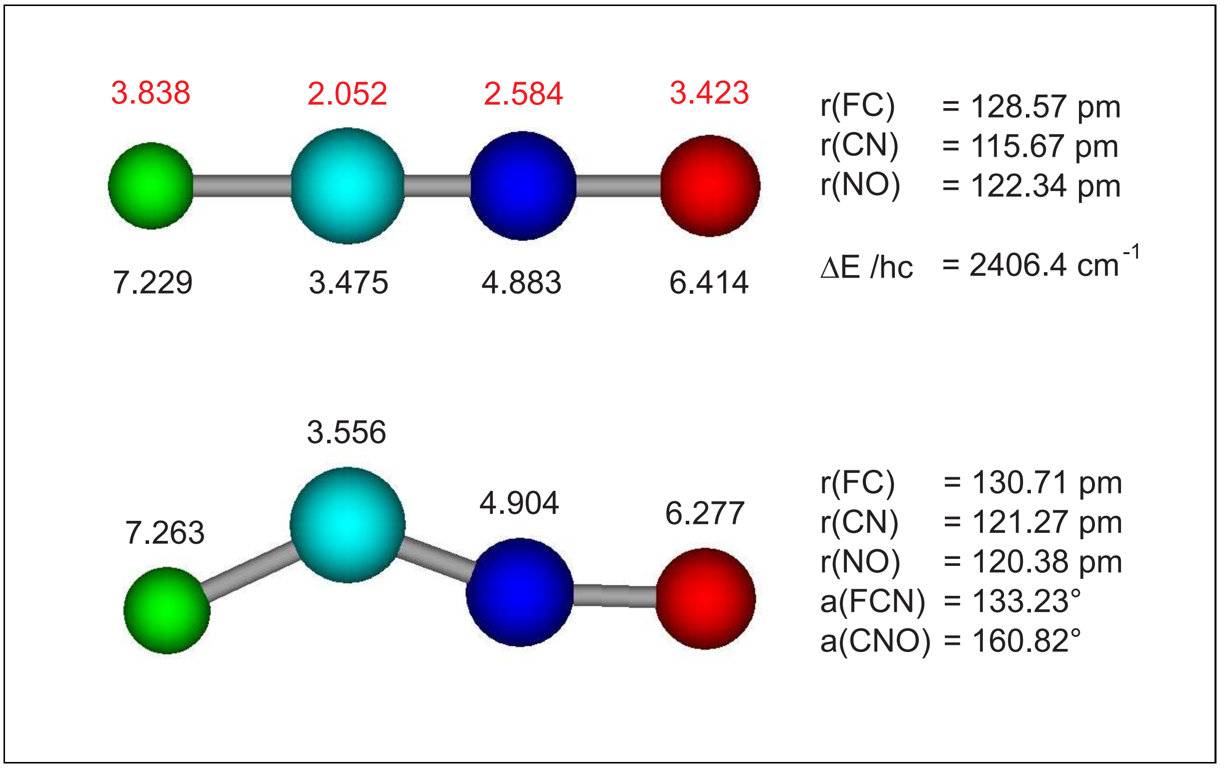

Abbildung 12.8 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für FCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*frozen core*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π-Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

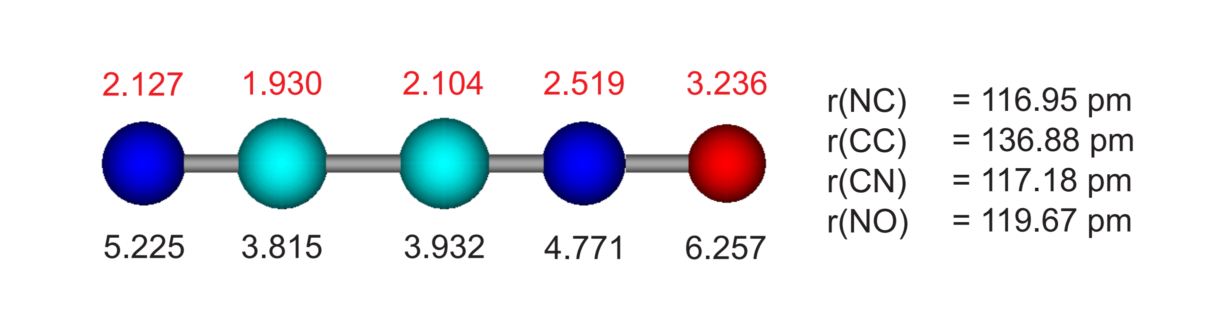

Abbildung 12.9 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für NCCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*frozen core*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π-Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

ein Potentialmaximum darstellte, wurde zusätzlich auch eine gewinkelte Geometrie optimiert und die Barriere zur Linearität berechnet.

Sämtliche Geometrie-Optimierungen wurden wieder auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau durchgeführt, aufgrund des um ein Mehrfaches höheren Zeitbedarfs mußte die Elektronenkorrelation der Rumpfelektronen diesmal jedoch unberücksichtigt bleiben (*frozen core*). Weiterhin berücksichtigt wurde die Elektronenkorrelation der Rumpfelektronen hingegen für die Populationsanalysen auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*). Zu Vergleichszwecken wurde nach diesem leicht modifizierten Schema auch nochmals die Knallsäure HCNO untersucht. Wie aus einem Vergleich von Abbildung 12.7 mit Abbildung 12.4 hervorgeht, resultiert die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation der Rumpfelektronen in um etwa 0.5 pm größeren Bindungslängen, ohne daß aber die π-Elektronen-Dichten an den einzelnen Atomen wesentlich davon beeinflußt würden. Auch die Barrieren zur Linearität sind nahezu identisch.

Wie vorausgesetzt, findet man für das Fluorfulminat FCNO mit 2410 cm^{-1} eine recht hohe Barriere zur Linearität, wohingegen für das Cyanofulminat NCCNO in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten eine lineare Gleichgewichts-Geometrie erhalten wird. Und tatsächlich

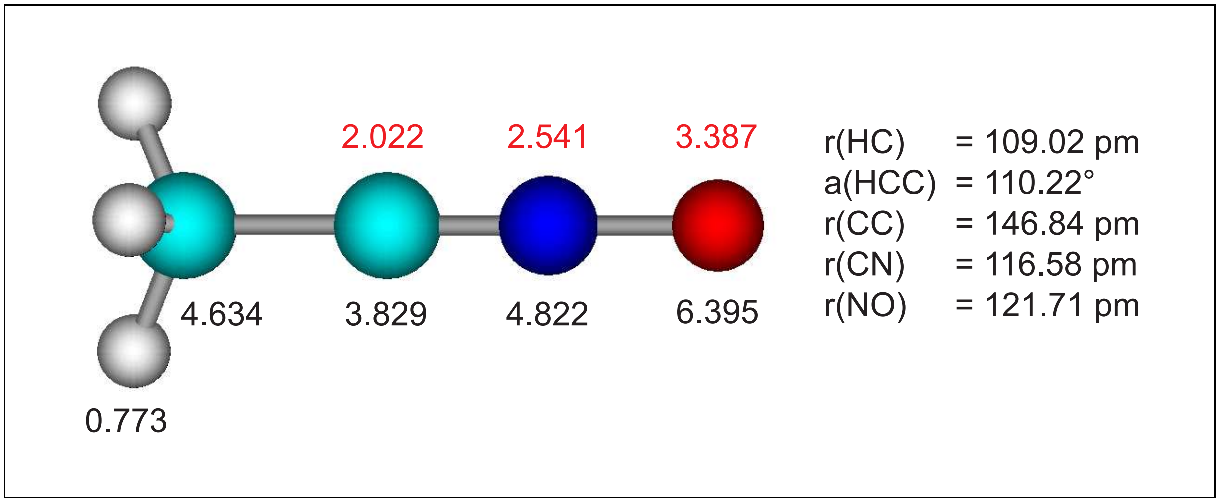

Abbildung 12.10 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für H_3CCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*frozen core*). Alle Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π-Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

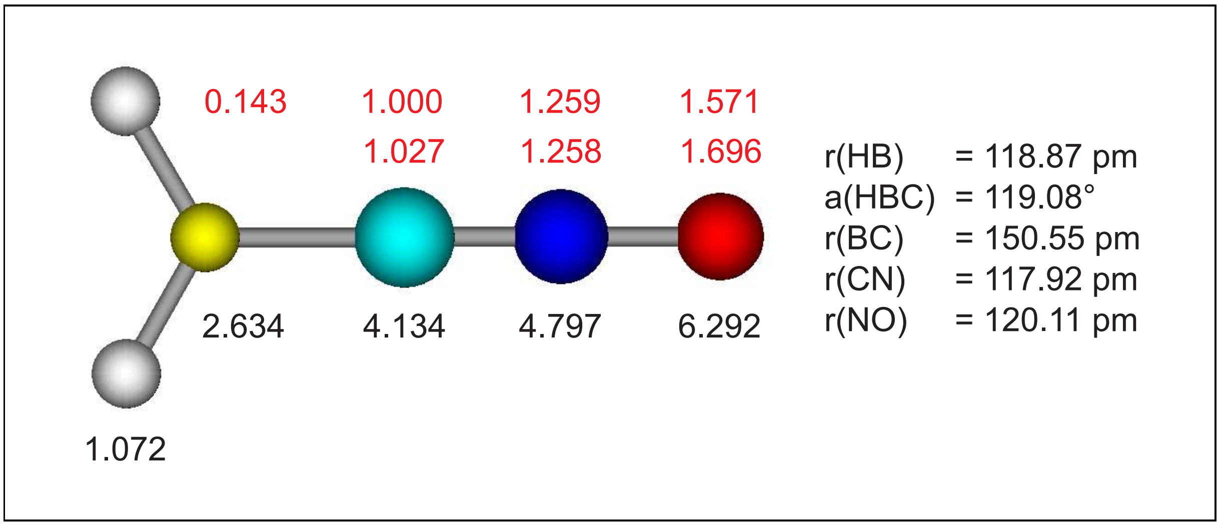

Abbildung 12.11 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für H_2BCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*frozen core*). Alle Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π-Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

steigt in den linearen Geometrien die π-Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom von 3.236 im Cyanofulminat über 3.335 in der Knallsäure bis auf 3.423 im Fluorfulminat sehr deutlich an, wohingegen die π-Elektronen-Dichte am Kohlenstoff-Atom sogar etwas abnimmt.

Allerdings wäre es nicht ganz zutreffend, die Barriere zur Linearität in den Fulminaten XCNO ganz ausschließlich auf die π-Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom zurückzuführen: Wie in Abbildung 12.10 gezeigt, erhält man für das Methylfulminat H_3CCNO ebenfalls eine lineare Gleichgewichts-Geometrie, obwohl die π-Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom mit 3.387 zwischen derjenigen in der Knallsäure HCNO und derjenigen im Fluorfulminat FCNO liegt. Offenbar ist hierfür die mit 2.022 doch erheblich niedrigere π-Elektronen-Dichte am relevanten Kohlenstoff-Atom verantwortlich.

Nebenbei sei in diesem Zusammenhang angemerkt, daß in der linearen Geometrie eine eindeutige Korrelation zwischen der π-Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom und der NO-Bindungslänge besteht: Je höher die π-Elektronen-Dichte $n_\pi(\mathrm{O})$ am Sauerstoff-Atom ist, desto größer ist auch die NO-Bindungslänge r(NO). Wie Tabelle 12.3 zu entnehmen, gilt das nicht nur für die bisher

Tabelle 12.3 Korrelation zwischen π-Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom und NO-Bindungslänge in substituierten Fulminaten XCNO.

		$n_\pi(\mathrm{O})$	r(NO)
Cyanofulminat	NCCNO	3.236	119.67 pm
Borylfulminat	H_2BCNO	3.267	120.11 pm
Knallsäure	HCNO	3.335	120.68 pm
Methylfulminat	H_3CCNO	3.387	121.71 pm
Fluorfulminat	FCNO	3.423	122.34 pm

besprochenen Moleküle mit zweifach entartetem π-Elektronen-System, sondern auch etwa für das Borylfulminat H_2BCNO, wenn man die Elektronen-Dichten in den p_x-Orbitalen und in den p_y-Orbitalen zusammenzählt.

Abschließend ist noch nachzutragen, daß die Barriere zur Linearität auf der exakten Energiehyperfläche der Knallsäure HCNO sicherlich noch deutlich kleiner als $50\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist [12, 18], und es ist nicht ganz unwahrscheinlich, daß „nur“ ein sehr flaches, im wesentlichen quartisches HCN-Knickschwingungspotential ohne Barriere zur Linearität vorliegt. Und auch vor dem Hintergrund der experimentellen Befunde für das Cyanofulminat NCCNO ist es sicher nicht ganz exakt, die unterschiedlichen XCN-Knickschwingungspotentiale in den verschiedenen Fulminaten XCNO einfach auf die Barriere zur Linearität zu reduzieren. Vielmehr führt demnach eine erhöhte π-Elektronen-Dichte am Kohlenstoff-Atom und vor allem am Sauerstoff-Atom zunächst zu einem flacheren, zunehmend quartischeren XCN-Knickschwingungspotential, und erst bei noch höheren π-Elektronen-Dichten wird eine Barriere zur Linearität induziert.

Übrigens findet man im Fluorfulminat FCNO für die Population $n_{p_x}(\mathrm{F})$, $n_{p_y}(\mathrm{F})$ und $n_{p_z}(\mathrm{F})$ der $2p$-Orbitale des Fluor-Atoms die in Tabelle 12.4 angegebenen Werte, wobei für die gewinkelte

Tabelle 12.4 Population der $2p$-Orbitale des Fluor-Atoms im Fluorfulminat.

a(FCN)	180.00°	133.23°
$n_{p_x}(\mathrm{F})$	1.910 23	1.908 13
$n_{p_y}(\mathrm{F})$	1.910 23	1.821 62
$n_{p_z}(\mathrm{F})$	1.511 31	1.635 73

Geometrie die Achsenwahl der linearen Geometrie mit der z-Achse als Molekülachse beibehalten wurde und mithin die x-Achse senkrecht auf der Molekülebene steht. Interessant ist nun, daß beim Übergang in die gewinkelte Geometrie eine beträchtliche Verschiebung von Ladungsdichte vom $2p_y$-Orbital in das $2p_z$-Orbital stattfindet, womit die Ladungsverteilung insgesamt deutlich sphärischer wird. Für die nach

$$U_{p_z} = \frac{n_{p_x} + n_{p_y}}{2} - n_{p_z} \tag{12.10}$$

definierte Kenngröße U_{p_z} [19] etwa findet man in der linearen Geometrie einen Wert von 0.399, in der gewinkelten Geometrie hingegen nur noch einen von 0.229. Unterstellt man nun gleiches Verhalten auch für Chlorfulminat ClCNO und Bromfulminat BrCNO, so erklärt das, wieso die Kopplungskonstante eQq der Kernquadrupol-Wechselwirkung bei beiden Molekülen um so kleiner ist, je stärker abgewinkelt die effektive Geometrie in dem jeweiligen Subzustand der extrem anharmonischen XCN-Knickschwingung ist.

12.4 Literaturverzeichnis

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

[2] V. WAGENER, M. WINNEWISSER, AND M. BELLINI, **The Low-Lying Bending Vibration System ν_7 of OCCCS Observed at Doppler-Limited Resolution**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 425–438 (1996).

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

[4] 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).

[5] 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).

[6] M. NIEDENHOFF, **Rotations-Vibrations-Spektroskopie an linearen und quasilinearen Molekülen**, *Dissertation*, Universität zu Köln, Köln (1994).

[7] B. KRAKOW, R. C. LORD, AND G. O. NEELY, **A High Resolution Far Infrared Study of Rotation in HN_3, HNCO, HNCS, and Their Deuterium Derivatives**, *J. Mol. Spectrosc.* **27**, 148–176 (1968).

[8] K. YAMADA AND M. TAKAMI, **High-Resolution Infrared Spectrum of Hydrazoic Acid: The ν_3 Fundamental by a Tunable Diode Laser**, *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 431–446 (1980).

[9] H. A. BENT, **An Appraisal of Valence-Bond Structures and Hybridization in Compounds of the First-Row Elements**, *Chem. Rev.* **61**, 275–311 (1961).

[10] J. HINZE AND H. H. JAFFÉ, **Electronegativity I. Orbital Electronegativity of Neutral Atoms**, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 540–546 (1962).

[11] T. HELGAKER, J. GAUSS, P. JØRGENSEN, AND J. OLSEN, **The Prediction of Molecular Equilibrium Structures by the Standard Electronic Wave Functions**, *J. Chem. Phys.* **106**, 6430–6440 (1997).

[12] 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).

[13] M. J. FRISCH, J. B. FORESMAN, AND Æ. FRISCH, **Gaussian94 User's Guide, 5th edition**, Gaussian Inc., Pittsburgh (1995).

[14] A. E. REED, R. B. WEINSTOCK, AND F. WEINHOLD, **Natural Population Analysis**, *J. Chem. Phys.* **83**, 735–746 (1985).

[15] 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).

[16] 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).

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

[18] P. R. BUNKER, B. M. LANDSBERG, AND B. P. WINNEWISSER, **HCNO as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 9–25 (1979).

[19] W. GORDY AND R. L. COOK, **Microwave Molecular Spectra, 3rd edition**, John Wiley & Sons, New York (1984).