Kapitel 13

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Dissertation war die Charakterisierung von instabilen organischen Kettenmolekülen mittels hochauflösender Gasphasen-Spektroskopie, wobei besonderes Augenmerk immer auf die tiefstliegende, potentiell quasilineare Knickschwingung gerichtet wurde.

Begonnen wurden die Untersuchungen mit der Aufzeichnung der Rotationsspektren der Halogenfulminate BrCNO und ClCNO sowie des Pseudohalogenfulminats NCCNO im Millimeterwellen-Bereich. Anhand von Rotationsübergängen in vibrationsangeregten Zuständen konnte eindeutig gezeigt werden, daß es sich bei den XCN-Knickschwingungen von BrCNO und von ClCNO um hochgradig quasilineare Knickschwingungen mit einem extrem anharmonischen Potentialverlauf handelt, wohingegen die CCN-Knickschwingung von NCCNO offenbar nur noch einen leicht anharmonischen Potentialverlauf aufweist. Ein erster Versuch, ein rotationsaufgelöstes Spektrum der Fundamentalbande der BrCN-Knickschwingung von BrCNO um $20\,\mathrm{cm}^{-1}$ mit dem Kölner Terahertz-Spektrometer aufzuzeichnen, verlief vermutlich wegen zu geringer Intensitäten ohne greifbares Ergebnis. Demhingegen gelang es auf Anhieb, ein rotationsaufgelöstes Spektrum des Bandensystem der CCN-Knickschwingung von NCCNO um $90\,\mathrm{cm}^{-1}$ mit dem Gießener Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer aufzunehmen und neben der Fundamentalbande auch die erste bis vierte heiße Bande zu identifizieren. Zusätzlich wurden mit dem *FASSST*-Aufbau in Columbus auch höhere Rotationsübergänge von NCCNO aufgezeichnet.

Sämtliche für Cyanofulminat NCCNO erhaltenen Übergangsfrequenzen und -wellenzahlen wurden mit einem leicht modifizierten effektiven Hamilton-Operator für lineare Moleküle analysiert und so präzise Termwerte und Rotationskonstanten bestimmt. Der Ursprung der Fundamentalbande der CCN-Knickschwingung liegt demnach bei $80.524\,182\,(10)\,\mathrm{cm}^{-1}$. Aus den Rotationsübergängen der Isotopomere ^{35}ClCNO und ^{37}ClCNO von Chlorfulminat und der Isotopomere ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO von Bromfulminat im Grundzustand und in angeregten Zuständen der XCN-Knickschwingung konnten hingegen wegen der irregulären Abfolge der Vibrationssatelliten nur Reihenentwicklungskonstanten bestimmt werden.

Die experimentellen Daten für alle drei Knickschwingungen wurden in Zusammenarbeit mit Stephen Ross einer *semirigid bender* -Analyse unterzogen. Für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO wurde hierbei eine effektive Barriere zur Linearität von $130.82\,(56)\,\mathrm{cm}^{-1}$ erhalten, für die ClCN-Knickschwingung von ClCNO eine etwas höhere effektive Barriere zur Linearität von $166.86\,(84)\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die Ursprünge der Fundamentalbanden liegen entsprechend bei $16.0\,\mathrm{cm}^{-1}$ und bei $17.7\,\mathrm{cm}^{-1}$, die Quasilinearitätsparameter γ_0 betragen $+0.362$ und $+0.416$. Für die CCN-Knickschwingung von NCCNO wurde hingegen eine effektive Potentialfunktion mit einem Minimum in der linearen Geometrie erhalten, die aber durch einen signifikanten quartischen Beitrag in der Umgebung des Minimums stark abgeflacht ist. Der Quasilinearitätsparameter γ_0 ist mit -0.942 nur noch wenig verschieden von den -1 einer harmonischen Knickschwingung in einem regulär linearen Molekül. Da hier neben den Rotations- und Rotations-Vibrations-Übergängen des Hauptisotopomers zusätzlich Rotationsübergänge der in natürlicher Häufigkeit beobachteten Isotopomere ^{15}NCCNO, N^{13}CCNO, NCC^{15}NO und NCCN^{18}O zur Verfügung standen, konnten mit der Anpassung einer effektiven Potentialfunktion gleichzeitig auch sämtliche Kernabstände angepaßt und so eine effektive Struktur bestimmt werden, in der nur noch die Beiträge der Normalschwingungen kleiner Amplitude enthalten sind.

Ausgehend von der Knallsäure HCNO führt offenbar die Substitution des Wasserstoff-Atoms durch einen π-Elektronen-Donor wie das Brom-Atom oder das Chlor-Atom zu einer deutlich höheren Barriere zur Linearität am Kohlenstoff-Atom, wohingegen die Substitution des Wasserstoff-Atoms durch einen π-Elektronen-Akzeptor wie die Cyano-Gruppe zu einer merklich harmonischeren Potentialfunktion führt. In Abbildung 13.1 ist dieser Sachverhalt nochmals graphisch illustriert. Um den Einfluß der Substituenten näher zu untersuchen, wurden eine Reihe von aufwendigen *ab initio* -Berechnungen durchgeführt. Populationsanalysen nach dem NPA-Verfahren führten schließlich zu dem Ergebnis, daß die Barriere zur Linearität weniger von der π-Elektronen-Dichte am Kohlenstoff-Atom abhängt, sondern daß sehr viel entscheidender die π-Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom ist. Entsprechend erhöhen π-Elektronen-Donoren vor allem die Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom, wohingegen π-Elektronen-Akzeptoren in der Hauptsache die Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom erniedrigen.

Da aus der *semirigid bender* -Analyse nunmehr relativ zuverlässige Abschätzungen für die Termwerte der BrCN-Knickschwingung von BrCNO bekannt sind, sollte in Zukunft noch einmal ganz gezielt nach den intensivsten Rotations-Vibrations-Übergängen der Fundamentalbande gesucht werden. Erfolgversprechender wäre aber sicherlich eine Suche nach Rotations-Vibrations-Übergängen der ersten Obertonbande um $100\,\mathrm{cm}^{-1}$, die in der Terminologie eines gewinkelten Moleküls der Fundamentalbande einer eindimensionalen BrCN-Knickschwingung entspricht und vermutlich erheblich größere Übergangsdipolmomente aufweist. Gerade in Anbetracht des niedrigen Partialdrucks dürfte ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer aber immer noch zu unempfindlich sein, so daß hier vor allem an Untersuchungen mit einem Laser-Seitenband-Spektrometer zu denken wäre. Gleiches gilt auch für die ClCN-Knickschwingung von ClCNO.

Ein sehr interessantes Projekt wäre zweifelsohne auch die Charakterisierung von Fluorfulminat FCNO mittels hochauflösender Gasphasen-Spektroskopie. Als besondere Herausforderung ist hier zu sehen, daß dieses Molekül bisher weder in der Gasphase noch isoliert in einer Inertgasmatrix experimentell nachgewiesen werden konnte.

Abschließend wurde als Bestandteil der vorliegenden Dissertation mit dem Gießener Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer erneut ein rotationsaufgelöstes Spektrum des Bandensystems der Knickschwingung ν_5 von 3-Thioxo-1,2-propadien-1-on OC_3S um $550\,\mathrm{cm}^{-1}$ aufgenommen und vor allem in Hinblick auf die erste und zweite heiße Bande ausgewertet, in denen die tiefliegende CCC-Knickschwingung ν_7 mit einer harmonischen Wellenzahl von rund $80\,\mathrm{cm}^{-1}$ thermisch angeregt ist. Hierbei bestätigte sich die bereits aus dem Rotationsspektrum, aus der Diplomarbeit des Autors abgeleitete Vermutung, daß die Kombinationszustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ ein stark irreguläres Verhalten zeigen, welches nunmehr im wesentlichen Fermi-Resonanzen mit dem ersten angeregten Zustand der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4 und mit dem Kombinationszu-

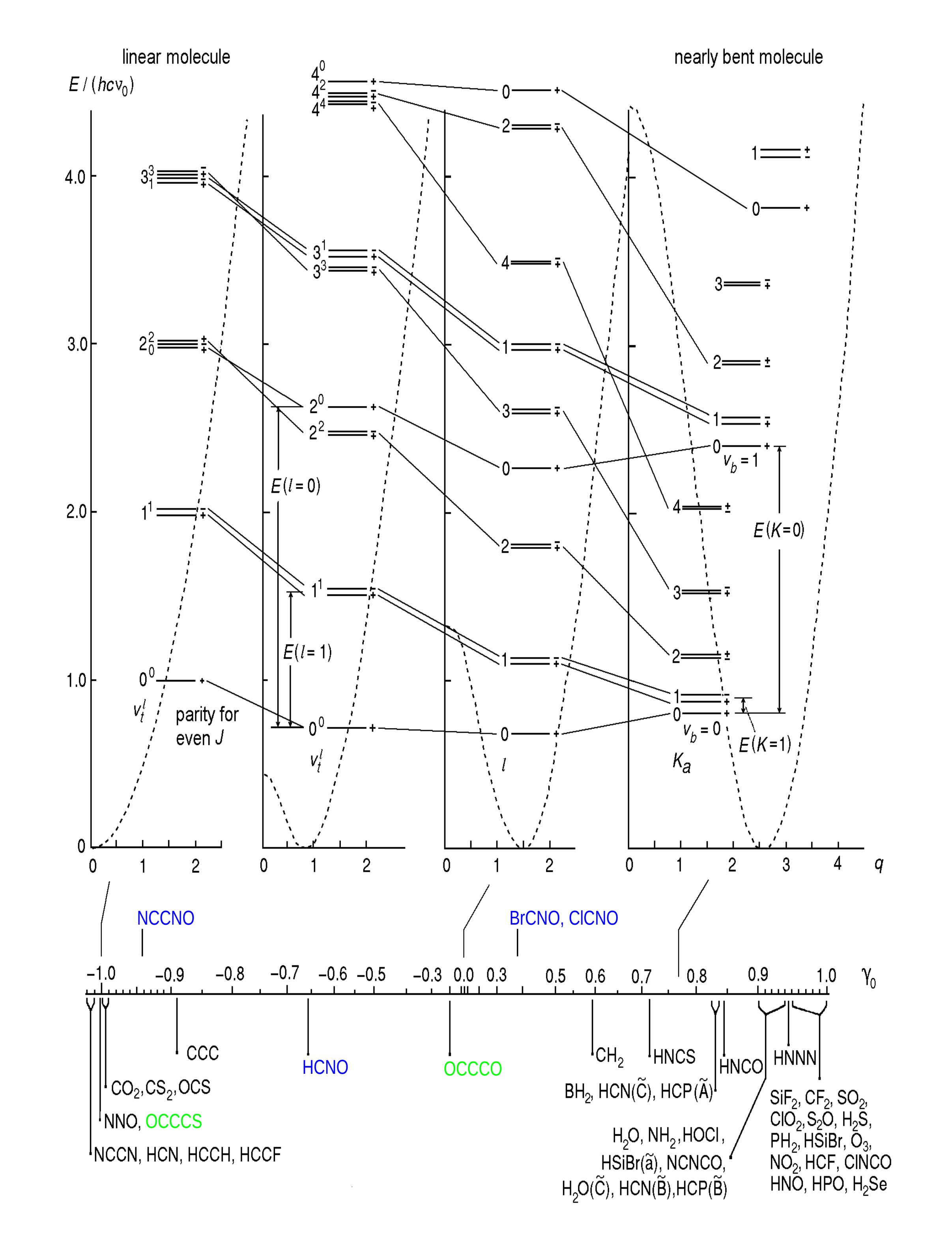

Abbildung 13.1 Einordnung der kovalenten Fulminate NCCNO, BrCNO und ClCNO in die Skala des Quasilinearitätsparameters γ_0. Zusätzlich ist nochmals wie in Abbildung 1.1 die Korrelation der Energieniveaus einer zweidimensionalen Knickschwingung in einem linearen Molekül und einer eindimensionalen Knickschwingung in einem gewinkelten Molekül gezeigt.

stand $\nu_4 + \nu_7$ zugeschrieben werden konnte. Zusätzliche Beiträge durch Ansätze zu quasilinearem Verhalten können aber zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Für die Zukunft ist hier vor allem an eine quantitative Analyse der genannten Fermi-Resonanzen zu denken, wobei zusätzlich noch schwache Coriolis-Resonanzen mit den Kombinationszuständen $\nu_6 + 2\nu_7$ und $\nu_6 + 3\nu_7$ zu berücksichtigen sind. In diesem Zusammenhang wäre es wichtig, auch das im Rahmen der vorliegenden Dissertation eher beiläufig aufgenommene rotationsaufgelöste Spektrum des Bandensystems der Streckschwingung ν_4 um $595\,\mathrm{cm}^{-1}$ auszuwerten. Auch sollte vor diesem Hintergrund nochmals versucht werden, ein rotationsaufgelöstes Spektrum des Bandensystems der Knickschwingung ν_6 um $440\,\mathrm{cm}^{-1}$ aufzunehmen. Da alle bisherigen Versuche in dieser Richtung, unter anderem auch im Rahmen der vorliegenden Dissertation, an den zu geringen Intensitäten gescheitert sind, würde sich hier etwa die Verwendung eines Diodenlaser-Spektrometers anbieten.

Der Vollständigkeit halber ist noch zu erwähnen, daß innerhalb der vorliegenden Dissertation auch versucht wurde, das Rotationsspektrum von 5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on OC_5S im Millimeterwellen-Bereich aufzuzeichnen. Mit dem verwendeten Pyrolysevorläufer gelang es jedoch nicht, einen hinreichenden Partialdruck in der Absorptionszelle zu erzeugen. Zukünftige Arbeiten sollten sich daher zunächst vor allem auf die Suche nach einem effektiveren Pyrolysevorläufer konzentrieren.

Anhang

Anhang A

Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Manfred Winnewisser und seiner Frau Dr. Brenda P. Winnewisser danke ich für ihre engagierte Unterstützung und für viele wertvolle Ratschläge und Hinweise, die einen maßgeblichen Anteil am Gelingen der vorliegenden Dissertation hatten. Als sehr wertvoll erwiesen sich auch die vielen internationalen Kontakte und Kollaborationen, die durch meine Betreuer ermöglicht wurden.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Prof. Dr. Charles W. Gillies vom Department of Chemistry des Rensselaer Polytechnic Institute und bei seiner Frau Prof. Dr. Jennifer Z. Gillies vom Chemistry Department des Siena College bedanken, die während ihres sechsmonatigen Aufenthalts am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität die Untersuchung des a-Typ-Rotationsspektrums von Bromfulminat initiierten und mit denen ich während der ersten Phase des Experimentes und der Analyse sehr intensiv zusammengearbeitet habe. Auch nach ihrer Abreise haben mich beide stets bei der Fortführung des Projekts unterstützt.

Bedanken möchte ich mich ferner bei Prof. Dr. Nicholas P. C. Westwood vom Department of Chemistry and Biochemistry der University of Guelph und bei Prof. Dr. Peter F. Bernath vom Chemistry Department der University of Waterloo für ihr großes Interesse an meiner Arbeit und für viele anregende Diskussionen. Darüber hinaus danke ich Prof. Westwood für seine wertvollen Ratschläge hinsichtlich der Synthese der verschiedenen Pyrolysevorläufer.

Für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Fourier-Transform-Infrarot-Spektren möchte ich mich recht herzlich bei Dr. Stefan Klee, Dr. Michael Lock und Dipl.-Ing. Georg Mellau bedanken. Dank sagen möchte ich auch allen ehemaligen und derzeitigen Diplomanden und Doktoranden am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität für die immer angenehme Arbeitsatmosphäre und ihre stete Hilfsbereitschaft. Stellvertretend für viele andere seien hier Dr. Markus Mengel, Dr. Wolfgang Jabs und Dipl.-Chem. Ralf Petry genannt. Nicht unerwähnt bleiben sollen an dieser Stelle auch Dipl.-Chem. Jörg Endres, Dipl.-Chem. Christian Lautz und Dipl.-Chem. Raimund Ruppel vom Institut für Organische Chemie, die mich bei einer Reihe von Synthesen unterstützten und mir bei Problemen mit dem Programm Gaussian94 oftmals weiterhelfen konnten.

Bei Prof. Dr. Gisbert Winnewisser bedanke ich mich für seine spontane Bereitschaft, mich bei der Suche nach Rotations-Vibrations-Übergängen der Halogenfulminate mit dem Terahertz-Spektrometer am I. Physikalischen Institut der Universität zu Köln zu unterstützen. Ein herzliches Dankeschön gilt auch allen Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe, die mir bei den Experimenten mit Rat und Tat zur Seite standen, allen voran Dr. Holger S. P. Müller und Dipl.-Phys. Volker

Ahrens. Bedanken möchte ich mich aber auch bei Dr. Frank Lewen und Dr. Frank Maiwald, die mir von Köln aus tatkräftig bei meinen Experimenten mit dem Gießener Millimeterwellen-Spektrometer halfen.

Zu großem Dank bin ich auch Prof. Dr. Frank C. De Lucia und Dr. Sieghard Albert verpflichtet, die es mir ermöglichten, einige Spektren von Cyanofulminat und Methylfulminat mit dem *FASSST*-Aufbau am Department of Physics der Ohio State University in Columbus, Ohio aufzuzeichnen. Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich an dieser Stelle für die überaus freundliche Aufnahme danken.

Ein besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Stephen Ross vom Physics Department der University of New Brunswick, der mit Begeisterung an der *semirigid bender* -Analyse der zugeordneten Übergänge von Bromfulminat, Chlorfulminat und Cyanofulminat arbeitete und stets ein offenes Ohr für all meine Vorschläge und Einwände hatte. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Jacek Koput vom Wydzial Chemii der Uniwersytet Adam Mickiewicz bedanken, der mich immer über seine *ab initio* -Berechnungen zu Chlorfulminat und Bromfulminat auf dem laufenden gehalten hat und damit eine überaus wertvolle Grundlage für die *semirigid bender* -Analysen zur Verfügung stellte.

Danken möchte ich auch allen Mitarbeitern am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität, die auf vielfältige Weise zum Gelingen der vorliegenden Dissertation beigetragen haben, sei es beim Beheben technischer Defekte, bei Neuanfertigungen oder auch bei administrativen Problemen.

Den Rechenzentren der Justus-Liebig-Universität Gießen, der Philipps-Universität Marburg und der Technischen Universität Darmstadt danke ich für das großzügige Gewähren von Rechenzeit. Besonders bedanken möchte ich mich hier bei allen Operateuren, die jederzeit mit viel Engagement bemüht waren, für alle auftretenden Probleme eine Lösung zu finden. Ohne ihre aktive Hilfe hätten viele der in Kapitel 12 vorgestellten *ab initio* -Berechnungen nicht durchgeführt werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung umfangreicher Sach- und Personalmittel, die die vorliegende Dissertation erst möglich gemacht haben. Auch ermöglichten diese Mittel wertvolle persönliche Kontakte mit anderen Wissenschaftlern.

Schließlich bedanke ich mich bei meinen Eltern, meinen Großeltern und allen Verwandten für ihr Verständnis und die bedingungslose Unterstützung, die ich in den zurückliegenden Jahren erfahren durfte — Danke!

Anhang B

Lebenslauf

Persönliche Daten

20. Mai 1972	geboren in 35392 Gießen

Schulbesuch

1978 – 1982	Besuch der Mittelpunktschule „Oberes Ohmtal" in 35325 Mücke/Ober-Ohmen
1982 – 1984	Besuch der Förderstufe der Gesamtschule Mücke in 35325 Mücke/Nieder-Ohmen
1984 – 1988	Besuch des Gymnasialzweigs der Gesamtschule Mücke in 35325 Mücke/Nieder-Ohmen
1988 – 1991	Besuch der Gymnasialen Oberstufe der Theo-Koch-Schule in 35305 Grünberg
14. Juni 1991	Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife, Gesamtnote: sehr gut (1,0)

Studium

1991 – 1993	Grundstudium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität in 35390 Gießen
07. Oktober 1993	Abschluß der mündlichen Vordiplom-Prüfungen Erwerb des Vordiploms, Gesamtnote: sehr gut (1,0)
1993 – 1996	Hauptstudium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität in 35390 Gießen
13. Dezember 1995	Abschluß der mündlichen Diplom-Prüfungen
15. November 1996	Abschluß der Diplomarbeit mit dem Thema „*Millimeterwellen-Spektroskopie am Heterokumulen Trikohlenstoffoxidsulfid* OC_3S" am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Manfred Winnewisser Erwerb des Diploms, Gesamtnote: mit Auszeichnung bestanden
ab Dezember 1996	Anfertigung der vorliegenden Dissertation in derselben Arbeitsgruppe

Berufliche Tätigkeit

1997 – 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. Manfred Winnewisser im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte der Deutschen Forschungsgemeinschaft