

D 26

Dekan: Prof. Dr. Rainer Renkawitz

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Maier

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Junes Ipaktschi

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Oktober 2000

Die Photochemie von Quadratsäurederivaten

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche
(Fachbereich Biologie, Chemie, Geowissenschaften)
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorlegt von
Christine Rohr
aus Mannheim

Gießen 2000

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Problemstellung	3
1.3 Methodik: Die Matrix-Isolationstechnik	4
1.4 Vorgehensweise bei der theoretischen Betrachtung relevanter Verbindungen	5
2 Die Photolyse von Cyclobutendion	6
2.1 Vorbemerkungen	6
2.2 Die Belichtung von Cyclobutendion (19)	7
2.3 Schlußbetrachtung	11
3 Die Photolyse von Quadratsäuremonochlorid	12
3.1 Vorbemerkung	12
3.2 Die Photolyse von Quadratsäuremonochlorid (26)	13
3.3 Zusammenfassung	25
4 Die C₂H₃N-Hyperfläche	26
4.1 Einleitung	26
4.2 Matrix-Versuche mit Semiquadratsäureamid (48)	30
4.2.1 Die Photolyse von Semiquadratsäure (48)	30
4.2.2 Die Pyrolyse von Semiquadratsäureamid (48)	39
4.3 Matrix-Versuche mit Propiolsäureamid	39
4.3.1 Die Photolyse von Propiolsäureamid (46)	40
4.2.2 Die Pyrolyse von Propiolsäureamid (46)	41
4.4 Zusammenfassung	42
5 Die Photolyse von Methyl-Semiquadratsäureamid	44
5.1 Vorbemerkungen	44
5.2 Die Photolyse von Methyl-Semiquadratsäureamid (53)	44
5.3 Zusammenfassung	53

6 Die Photolyse von N,N-Dimethyl-Semiquadratsäureamid	54
6.1 Vorbemerkungen	54
6.2 Die Belichtung von N,N-Dimethyl-Semiquadratsäureamid (57)	54
6.3 Zusammenfassung	66
7 Zusammenfassung	68
8 Berechnete Geometrien und Schwingungsspektren	70
8.1 Acetonitril (32)	70
8.2 Methylisonitril (33)	71
8.3 Ketenimin (34)	72
8.4 Aminoacetylen (35)	73
8.5 2-H-Aziren (36)	74
8.6 Nitrilylid (37)	75
8.7 Iminocarben (38)	76
8.8 Aziridinylden (39)	77
8.9 1-H-Aziren (40)	78
8.10 Iminocarben (41)	79
8.11 3-Chlor-3-Hydroxy-Propadienon (29)	80
9 Experimenteller Teil 81	
9.1 Apparatur für die Matrix-Isolation	81
9.2 Spektrometer	81
9.3 Photolyse-Vorrichtungen	82
9.4 Pyrolyse-Vorrichtungen	82
9.5 Matrix-Bildner	83
9.6 Allgemeine Hinweise zu den Synthesen	83
9.7 Darstellung von den Ausgangsverbindungen	84
10 Literaturverzeichnis	91
11 Formelverzeichnis	94

Abkürzungsverzeichnis

A	Absorbanz	NRMS	Neutralisations-Reionisations-
Abb.	Abbildung		Massenspektrometrie
Abs.	Absolute	Rel.	Relative
Å	Angström	S.	Seite
as-str	asymmetrische Streckschwingung	s-str	symmetrische Streckschwingung
a.u.	atomic units	str	Streckschwingung
ber.	Berechnet	<i>tert</i>	Tertiär
bzw.	beziehungsweise	UV	Ultraviolett
ca.	circa	VIS	Sichtbares Licht
°C	Grad Celsius	z.B.	zum Beispiel
cm	Centimeter	°	Grad
def	Deformationsschwingung		
d.h.	das heißt		
E	Energie		
et al.	et aliter		
exp.	experimentell		
FT	Fourier-Transform		
h	Stunden		
Hz	Hertz		
Int.	Intensität		
IR	Infrarot		
K	Kelvin		
Kap.	Kapitel		
kcal	Kilokalorien		
km	Kilometer		
Lit.	Literatur		
mbar	Millibar		
MHz	Megahertz		
min	Minuten		
mmol	Millimol		
mol	Mol		
NMR	Kernmagnetische Resonanz		